



**Cátia Andreia  
das Neves Estima**

**Insertos para micro-moldação de termoplásticos por  
injecção**





**Cátia Andreia  
das Neves Estima**

**Insertos para micro-moldação de termoplásticos por  
injecção**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto, Investigador do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.





## **O júri**

Presidente

### **Professor Doutor Robertt Angelo Fontes Valente**

Professor Auxiliar, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

### **Doutor Filipe Oliveira**

Equiparado a Investigador Auxiliar, CICECO, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

### **Doutor Victor Fernando Santos Neto**

Investigador TEMA, Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade de Aveiro (orientador)

### **Prof. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia**

Professora Auxiliar, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro (co-orientador)



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Dr. Victor Neto e à Prof. Dra. Mónica Oliveira, pelo apoio e orientação ao longo deste trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã por todo apoio demonstrado, por saber que posso contar sempre com eles.

Ao Eng. José Augusto pelas dicas dadas ao longo deste trabalho, principalmente na parte dos revestimentos. À Mestre Raquel Vaz (Bristol University) pela estruturação das amostras para este trabalho.

E a todos os meus amigos por todos os momentos de descontração e apoio demonstrado.



## Palavras-chave

Diamante, revestimentos, deposição química a partir da fase de vapor, filamento quente, materiais, engenharia de superfícies, moldes para moldação por injeção de termoplásticos, micro-moldação.

## Resumo

Uma das indústrias em Portugal que tem vindo a crescer e apresenta maior competitividade, é a indústria dos moldes. Neste contexto a micro-moldação surge com o intuito de abrir novos mercados para componentes com dimensões reduzidas e de geometrias complexas.

No entanto no que diz respeito às ferramentas de moldação, torna-se necessário solucionar problemas tecnológicos tais como o desgaste a que estas estão sujeitas, factor também crítico nas ferramentas convencionais, mas que assume uma maior importância, devido ao escoamento polimérico em microcavidades e à própria natureza do material polimérico mais abrasivo neste tipo de aplicações.

Uma das soluções que se preconiza aquando da minimização do problema mencionado passa por revestir as superfícies moldantes. As tecnologias de deposição química na fase de vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD) têm evoluído sobremaneira nos últimos anos, permitindo revestir uma panóplia de materiais.

A primeira fase deste trabalho têm como objectivo estudar o crescimento de diamante microcristalino e nanocristalino em substrato de silício e carboneto de silício. Os filmes obtidos foram posteriormente analisados recorrendo às técnicas de caracterização SEM, espectroscopia Raman, difracção de raios-X e rugosidade das superfícies. A partir dessa análise foram obtidos os tamanhos de grão para os filmes de diamante microcristalinos de aproximadamente  $1\ \mu m$  e para os filmes de diamante nanocristalinos aproximadamente  $300\ nm$ .

A segunda fase do trabalho teve como objectivo a micro-moldação do termoplástico polietileno de alta densidade por injeção, através dos inserts revestidos anteriormente. Foram realizadas 100 injeções, onde as peças obtidas apresentaram uma textura diferente consoante o inserto que as moldou, e os inserts sem revestimento envolvidos durante o processo aparentam um maior desgaste comparando com os inserts revestidos.



**Keywords**

Diamond, coatings, chemical vapour deposition, hot filament, materials, surface engineering, thermoplastic injection molds, micromolding.

**Abstract**

One of the Portuguese industries that more has grown and has higher competitiveness is the mold industry. Micro-molding may be seen as a way to open new markets for components with reduced dimensions and complex geometries.

However regarding the molding tools, there are still technological problems, such as the wear, that is much more critical than in conventional tools and it assumes greater importance due to the polymer flow in a micro-cavity and the nature of the polymeric material, more abrasive in this kind of applications.

One solution that may minimize these problems is the coating of the moulding surfaces. Diamond Chemical Vapour Deposition (CVD) has been the focus of a significant evolution, allowing the coating of many different materials.

The first phase of this work aims to study the growth of microcrystalline diamond and nanocrystalline diamond on silicon and silicon carbide substrates. The films were then analyzed using: SEM; Raman spectroscopy; X-ray diffraction, and surface roughness. From this analysis it was obtained a grain size for microcrystalline diamond films of approximately  $1\ \mu m$  and for the nanocrystalline diamond films of approximately  $300\ nm$ .

The second phase the work intends to micro-mold of high density polyethylene thermoplastic by injection, through the previously coated inserts. 100 injections were performed, where the specimens had a different texture, depending on the cast insert. The uncoated inserts involved in the process seems to have higher wear compared with the coated inserts.





# Conteúdo

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 O diamante . . . . .	3
2.1.1 Estrutura cristalina . . . . .	3
2.1.2 Propriedades do diamante . . . . .	4
2.2 Filmes de Diamante . . . . .	5
2.2.1 O processo CVD . . . . .	6
2.2.2 Tamanho de grão . . . . .	10
2.2.3 CVD por Filamento Quente (HFCVD) . . . . .	10
2.3 Deposição de diamante em substratos de silício (Si) e carboneto de silício (SiC)	12
2.3.1 Deposição de diamante em Si . . . . .	13
2.3.2 Deposição de diamante em SiC . . . . .	13
<b>3 Procedimentos Experimentais</b>	<b>17</b>
3.1 Amostras e seu processamento . . . . .	17
3.1.1 Estruturação das amostras . . . . .	17
3.1.2 Processamento por Laser . . . . .	18
3.2 Pré-tratamento conducente ao aumento da densidade de nucleação . . . . .	21
3.3 Equipamentos de deposição . . . . .	21
3.3.1 Tipo de Filamento Utilizado . . . . .	23
3.4 Caracterização dos Filmes . . . . .	24
3.4.1 SEM - Microscopia Electrónica de Varrimento de Electrões . . . . .	24
3.4.2 Espectroscopia Raman . . . . .	25
3.4.3 Difracção de raios-X . . . . .	28
3.4.4 Rugosidade na Superfície . . . . .	29
3.5 Injecção de termoplásticos . . . . .	30
3.5.1 Processo / Material . . . . .	30
3.5.2 Equipamento . . . . .	32
3.6 Caracterização das peças de plástico . . . . .	32

<b>4</b>	<b>Resultados e discussão dos filmes de diamante obtidos para insertos</b>	<b>35</b>
4.1	Condições de deposição para o crescimento de MCD em substratos de Si e SiC	37
4.1.1	Resultados obtidos . . . . .	37
4.2	Caracterização do Si e SiC estruturado . . . . .	44
4.2.1	Análise microscópica das amostras Si e SiC estruturadas . . . . .	46
4.3	Condições de deposição para substrato de Si estruturado . . . . .	49
4.3.1	Resultados Obtidos . . . . .	50
4.4	Condições de deposição para substrato de SiC estruturado . . . . .	55
4.4.1	Resultados Obtidos . . . . .	55
4.5	Moldação de Termoplásticos por Injecção . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Conclusões e Trabalhos Futuros</b>	<b>63</b>
5.1	Conclusões . . . . .	63
5.2	Trabalhos Futuros . . . . .	64
	<b>Referências</b>	<b>64</b>

# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades eléctricas do diamante. [12]	5
2.2	Propriedades de materiais utilizados como filamentos em reactores. [5]	12
2.3	Parâmetros de deposição para o substrato Si.	13
2.4	Parâmetros de deposição para o substrato de SiC. [32]	14
2.5	Condições de deposição por CVD [38].	14
2.6	Condições de deposição por HFCVD. [39]	15
2.7	Durezas obtidas nos ensaios de dureza. [39]	15
2.8	Condições de deposição por HFCVD. [40]	15
3.1	Condições de carbonização	23
3.2	Dispersão de Raman de materiais de carbono [29]	28
3.3	Principais padrões DRX para diamante CVD. [51]	29
3.4	Propriedades mecânicas do HDPE. [56]	32
3.5	Condições do processo de injeção.	33
4.1	Especificação das amostras	35
4.2	Condições de deposição por HFCVD.	37
4.4	Dados correspondentes ao espectro de Raman da amostra MSi1.	40
4.5	Dados correspondentes ao espectro de Raman da amostra MSi2.	41
4.6	Dados relativos ao espectro de Raman da amostra MSi3.	42
4.9	Condições de deposição para substrato de silício.	50
4.10	Dados relativos ao espectro de Raman da amostra NESi.	52
4.11	Dados relativos ao espectro de Raman da amostra NSi.	53
4.12	Condições de deposição para substrato de silício.	55
4.14	Dados relativos ao espectro obtido para amostra NESiC3.	58



# Lista de Figuras

2.1	Três alotrópos de carbono, (a) diamante, (b) grafite e (c) carbono amorfo. [8]	4
2.2	Diagrama de fases do carbono [15]. . . . .	7
2.3	Diagrama esquemático do processo físico e químico que dá origem ao filme de diamante por CVD [5]. . . . .	8
2.4	Ilustração de um sistema HFCVD. [29] . . . . .	11
3.1	Esquema de funcionamento do LBM. . . . .	18
3.2	Princípio do mecanismo de corte por laser.[43] . . . . .	19
3.3	Esquema de uma superfície de corte por laser.[43] . . . . .	19
3.4	Reactor “Criolab CVD20.1”. . . . .	22
3.5	Foto do reactor HFCVD usado neste trabalho. . . . .	23
3.6	Principais componentes do microscópio SEM. . . . .	25
3.7	Representação da troca de energia no fenómeno de Raman. . . . .	26
3.8	Esquema perfilometria. [29] . . . . .	30
3.9	Esquema do processo de microinjecção. [34] . . . . .	31
3.10	Máquina de moldação por injecção EURO INJ D065. . . . .	32
3.11	(a) Desenho da placa com os insertos; (b) Disposição dos insertos na ferramenta do molde. . . . .	33
4.1	Micrografias SEM das superfícies das amostras após revestimentos. . . . .	39
4.2	Espectro de Raman e desconvolução para amostra MSi1. . . . .	40
4.3	Espectro de Raman e desconvolução para amostra MSi2. . . . .	41
4.4	Espectro de Raman e desconvolução da amostra MSi3. . . . .	42
4.5	Gráfico de difracção de raio-X da amostra MSi3. . . . .	43
4.6	Gráfico de difracção de raio-x da amostra MSiC. . . . .	43
4.7	Esquema da amostras ESi (a) Vista em corte; (b) Perspectiva Isométrica. . .	44
4.8	Esquema da amostras ESiC1 (a) Vista em corte; (b) Perspectiva isométrica. .	45
4.9	Esquema da amostras ESiC2 (a) Vista em corte; (b) Perspectiva isométrica .	45
4.10	Esquema da amostras ESiC3 (a) Vista em corte; (b) Perspectiva isométrica .	46
4.11	Imagens obtidas para as superfícies das amostras. . . . .	48
4.12	Imagens obtidas para as secções transversais das amostras. . . . .	49
4.13	(a) Amostra NESi sem revestimento; (b) amostra NESi com revestimento; Filme de diamante nanocristalino: (c) na superfície do Si estruturado (Amostra NESi); (d) na zona estruturada do Si; (e) no Si não estruturado (Amostra NSi).	51
4.14	Espectro de Raman e desconvolução da amostra NESi. . . . .	52
4.15	Gráfico de difracção de raio-X da amostra NESi. . . . .	53
4.16	Espectro de Raman e desconvolução para amostra NSi. . . . .	53

4.17	Gráfico de difracção de raio-X da amostra NSi. . . . .	54
4.18	Gráfico da rugosidade das superfícies das amostras. . . . .	54
4.19	Filme de diamante nas amostras de SiC, pormenores do estruturado. . . . .	56
4.20	Imagens SEM para amostra NESiC1:(a) <i>cross section</i> e (b) interior do estruturado; Amostra NESiC2: (c) superfície da amostra e (d) interior do estruturado; (e) amostra NESiC3 interior do estruturado. . . . .	57
4.21	Espectro de Raman e deconvolução da amostra NESiC3. . . . .	58
4.22	Gráfico de difracção de raio-X. . . . .	59
4.23	Inserto de silício estruturado não revestido. . . . .	60
4.24	Inserto de silício estruturado revestido. . . . .	60
4.25	(a) Superfície da peça moldada; (b) secção transversal da peça moldada e (c) esquema das peças moldadas obtidas. . . . .	61
4.26	(a) Peça moldada pelo inserto de microdiamante; (b) peça moldada pelo inserto de nanodiamante. . . . .	62

# Lista de Símbolos

## Abreviaturas

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia por força atómica)
COD	Coefficient of determination (Coeficiente de Correlação)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Deposição química na fase de vapor)
DLC	Diamond Like Carbon
DRX	X-Ray Diffraction (Difracção de Raios-X)
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia)
FOM	Figure of merit (Figura de mérito)
FWHM	Full Width at Half-Maximum (Largura de banda a meia altura)
HDPE	High Density Polyethylene (Polietileno de Alta Densidade)
HFCVD	Hot filament Chemical Vapour Deposition (Deposição química na fase de vapor por filamento quente)
LACVD	Laser Assisted Chemical Vapour Deposition (Deposição química na fase de vapor assistido por laser)
LBM	Laser Beam Machining (Sistema de Processamento por Laser)
MCD	Micro crystalline diamond (Diamante microcristalino)
MWCVD	Microwave Plasma CVD (CVD por micro-ondas)
NCD	Nanocrystalline diamond (Diamante nanocristalino)
RFCVD	Radio Frequency Chemical Vapour Deposition (Deposição química na fase de vapor por rádio frequência)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Varrimento de Electrões)
UNCD	Ultrananocrystalline Diamond (Diamante ultra-nanocristalino)

## Letras Gregas

$\theta_D$	Temperatura de Debye
$\sigma_S$	Tensão Biaxial
$v_D$	Velocidade de som de Debye
$\omega_{max}$	Frequência máxima do espectro de vibração
$v_s$	Desvio máximo do <i>singlet</i> no espectro
$v_d$	Desvio máximo do duplicado espectro

## Letras Romanas

A	Área
$C_d$	Proporção de diamante
HV	Dureza Vickers
$N_d$	Densidade de nucleação
$N_r$	Taxa de nucleação
Q	Qualidade
$R_a$	Rugosidade na superfície
$d_{hkl}$	Distância entre os diferentes planos cristalográficos
$a_0$	Parâmetro de rede do sistema
n	Ordem da difração

## Elementos e compostos químicos

Ar	Árgon
$H_2$	Hidrogénio
$CH_3$	Metilo
$CH_4$	Metano
Si	Silício
Mo	Molibdénio
SiC	Carboneto de Silício
$Si_3N_4$	Nitreto de silício
WC-Co	Carboneto de tungsténio com cobalto
W	Tungsténio
Re	Rénio
Ta	Tântalo

## Unidades de Conversão

Pressão	$1 \text{ torr} = 133.3224 \text{ Pa}$
Fluxo	$1 \text{ sccm} = 1 \text{ ml/min}$
Temperatura	$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Energia	$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cm}^{-1} \approx 8 \text{ mev}$



# Capítulo 1

## Introdução

A injeção de micro componentes, com formas e tolerâncias mais reduzidas que os componentes comuns traz desafios tecnológicos novos à indústria de fabrico de ferramentas moldantes.[1]

Um destes desafios é o desgaste a que este tipo de ferramenta está sujeito, muito mais significativo que nas ferramentas convencionais, o que obriga à utilização de materiais mais resistentes ao desgaste. [2]

Uma possível solução passa pelo revestimento das superfícies moldantes, com filmes de diamante resistente ao desgaste e às condições de moldação de termoplásticos, aumentando, desse modo, a durabilidade dessas ferramentas. [3; 4]

O uso do diamante em aplicações industriais, data do segundo século A.C., mas foi na década de 50, do século passado, que houve um grande desenvolvimento da sua utilização, devido ao aparecimento de métodos para a sua síntese. [5]

O diamante crescido artificialmente por meio do processo CVD (*Chemical Vapour Deposition*) que consiste na deposição química a partir da fase de vapor, apresenta um conjunto de características que o potenciam como um bom candidato a ser utilizado com a função atrás requerida, pois permite a produção de revestimentos multicamada, nanoestruturados a temperaturas de processamento baixas o que proporciona um material com elevado grau de dureza.

Assim, nesta dissertação de mestrado será apresentado, primeiro uma revisão do estado da arte do que se relaciona com as propriedades do diamante e técnicas de sintetização. Serão apresentados os materiais utilizados como substratos para deposição e que potencialmente podem ser utilizados como blocos moldantes para a microinjeção, assim como as técnicas utilizadas para avaliação dos filmes, nomeadamente, microscopia electrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de Raman, espectroscopia de raios-X e rugosidade das superfícies.

É então feita a descrição completa do processo de crescimento dos filmes microcristalinos

e nanocristalinos, em substratos de silício e carboneto de silício, para posterior avaliação e caracterização do crescimento de grão, da espessura e da morfologia das superfícies dos filmes em questão.

Dos filmes de diamante obtidos, alguns foram utilizados como insertos para a micromoldação de termoplásticos por injeção. Nesses, foi feito um estudo do comportamento dos revestimentos na moldação de termoplásticos, assim como de insertos sem revestimentos, para comparação do desgaste a que estes estiveram sujeitos.

Por fim foram realizadas um conjunto de injeções, para o estudo do comportamento do material injectado por revestimentos de nanodiamante e microdiamante e faz-se a caracterização através do microscópio óptico.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

### 2.1 O diamante

O diamante é um mineral incolor ou “amarelo-pálido”, mas que é possível encontrar com tons de vermelho, rosa, verde, azul, negro e cor-de-laranja, originados por defeitos e impurezas presentes no diamante. Estes últimos são os mais procurados, para a joalheria, devido à sua beleza e por serem muitos raros. [6]

Apresenta um brilho muito característico, um índice de refração elevado e forte capacidade de dispersão da luz. É a substância natural mais dura que se conhece, atingindo na escala de dureza de Mohs, o grau 10. [6]

Actualmente, além de apresentar um custo comercial elevado, o diamante apresenta grande potencial científico e tecnológico, devido às suas propriedades mecânicas, térmicas, químicas e ópticas. [7]

#### 2.1.1 Estrutura cristalina

O diamante é constituído por átomos de carbono e apresenta uma estrutura tetraédrica. Neste grupo os elementos têm a camada de valência semi-preenchida, isto é, apresenta uma configuração electrónica  $ns^2 np^2$ . Estas orbitais podem formar orbitais híbridas tetraédricas  $sp^3$ , que originam sólidos, onde os elementos químicos como o carbono, silício e o germânio, cristalizam na chamada estrutura do diamante [7]. Esta estrutura cristalina é formada por uma estrutura cúbica de faces centradas (*fcc*).

Os átomos de carbono existem em três formas orbitais híbridas:  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ , uma delas já referidas é o diamante, as outras são a grafite e o carbono amorfo, respectivamente. Sendo estes designados pelos alotrópos do carbono (figura 2.1). O fenómeno referido como alotropia é utilizado para designar um elemento no estado sólido cristalino em pelo menos duas formas

distintas que diferem entre si pelo arranjo espacial dos seus átomos.[7]

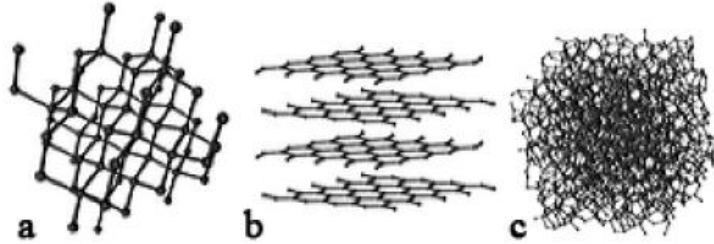


Figura 2.1: Três allotrópos de carbono, (a) diamante, (b) grafite e (c) carbono amorfo. [8]

Os diamantes naturais formam-se sob a crosta terrestre a uma profundidade de aproximadamente 180 km, onde existem pressões e temperaturas propícias à sua formação. Na superfície terrestre o diamante é metastável, isto é, não ocorre a sua transformação para grafite, a forma mais estável do carbono, pois essa transformação é muito lenta devido às condições ambientais não serem as mesmas que as existentes sob a crosta terrestre.

## 2.1.2 Propriedades do diamante

### 2.1.2.1 Propriedades ópticas

O diamante apresenta uma banda de transmissão óptica de 5.45 eV a 298 K e um índice de refração na ordem dos 2.41 a 591 nm, pouco comum para um material transparente. Diamantes com estas características são difíceis de encontrar ou produzir, pois apresentam na maior parte das vezes impurezas e defeitos que influenciam as suas propriedades ópticas. [7]

Uma das propriedades ópticas mais importante do diamante é a sua *temperatura de Debye* ( $\theta_D$ ), que define a frequência máxima admitida ( $\omega_{max}$ ) do espectro de vibrações de um sólido, e é dada pela equação 2.1,

$$\theta = \frac{h\omega_{max}}{k} \quad (2.1)$$

e que é proporcional à *velocidade de som de Debye* ( $v_D$ ) [9].

A *temperatura de Debye* para o diamante é cerca de 2000 K [10]. Espera-se que muitos centros ópticos do diamante mantenham as suas características espectrais a temperaturas relativamente elevadas.

### 2.1.2.2 Propriedades térmicas e eléctricas

Uma das propriedades de particular importância no caso de aplicações em que existe dissipação de calor é a alta condutividade térmica à temperatura ambiente, que resulta da rigidez do diamante e da sua elevada temperatura de *Debye*. No entanto, a elevada con-

condutividade térmica pode ser reduzida devido aos vários defeitos, isótopos e inclusões [11]. Como no diamante não existem electrões livres, mas há fortes ligações covalentes e os átomos de carbono apresentam uma pequena massa, a energia térmica é transmitida mais rapidamente. A condutividade térmica à temperatura ambiente situa-se entre o intervalo de  $895 - 2300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . [7]

O calor específico do diamante para um intervalo de temperaturas de 0 a 800 K é o menor dos sólidos. O coeficiente de expansão térmica é muito baixo, aumentando no intervalo de temperaturas de 300 a 1200 K de  $0.8 \times 10^{-6}$  para  $4.8 \times 10^{-6}$  [7].

Na Tabela 2.1 estão esquematizadas as principais propriedades eléctricas do diamante. A condutividade eléctrica do diamante é muito sensível à presença de impurezas. Com a introdução de boro nas redes cristalinas criam-se lacunas na banda de valência, alterando a condutividade térmica e também a resistividade que passa para a ordem dos  $0.1 \text{ }\Omega\text{cm}$ , dando ao diamante propriedades características dos semicondutores *tipo p*.

Tabela 2.1: Propriedades eléctricas do diamante. [12]

Propriedades	Valores
Banda de transmissão óptica (Gap)	5,45 eV
Mobilidade dos electrões	$2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Mobilidade das lacunas	$1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Rigidez dieléctrica	$10^7 \text{ V/cm}$
Resistividade	$10^{16} \text{ }\Omega\text{cm}$
Constante dieléctrica	5,7

### 2.1.2.3 Propriedades mecânicas e químicas

O diamante apresenta baixa compressibilidade ( $8.3 \times 10^{13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ ), elevado módulo elástico ( $1.2 \times 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$ ) e a maior propagação isotrópica do som (1800 m/s), comparativamente a qualquer outra substância. É considerado quimicamente inerte e extremamente tolerante à radiação, no entanto, quando aquecido a altas temperaturas reage facilmente com agentes oxidantes. A elevadas temperaturas o diamante fica vulnerável a ataques químicos de alguns metais formadores de carbonetos e a solventes de carbono. [7]

## 2.2 Filmes de Diamante

Os filmes de diamante obtidos pela fase de vapor têm como principal característica serem uma película de diamante, onde a espessura pode variar entre a escala micrométrica até à escala milimétrica. Estes são aplicados em superfícies de alguns milímetros quadrados como chips de silício ou pastilhas de corte para arranque de apara, por exemplo. [5]

Os filmes de diamante são revestimentos finos policristalinos, obtidos pela sucessiva nucleação do diamante e pelo seu crescimento livre nas várias direcções possíveis. Morfologicamente são constituídos por cristais de diamante de tamanho distinto e de forma cubo-octaédrica.

Tal como nos cristais de diamante natural, os diamantes sintéticos apresentam faces comuns que correspondem aos planos  $\{1\ 1\ 1\}$  e  $\{1\ 0\ 0\}$ . O plano  $\{1\ 1\ 0\}$  apenas ocorre em condições especiais de crescimento. Nos materiais policristalinos, a morfologia é função da nucleação ou da renucleação preferencial dos núcleos. Enquanto que os planos  $\{1\ 1\ 1\}$  e  $\{1\ 0\ 0\}$  têm lugar no processo, *Chemical Vapour Deposition* (CVD), e também nos processos que envolvem alta pressão e temperatura [13]. Actualmente, este tipo de filmes tem vindo a ser muito utilizados em aplicações que vão desde o simples revestimento de materiais, detectores, dissipadores de calor, janelas ópticas, até ao fabrico de semicondutores de alta temperatura. [14]

Existem alguns requisitos para a sua aplicação tecnológica, dos quais se destacam [5]:

- Forma do material: é possível revestir formas complexas e uniformes, com os novos desenvolvimentos nos reactores de filamento quente com dispositivos de suporte que permitem revestimentos nas três dimensões;
- Qualidade: os filmes obtidos por este processo possuem boa pureza. Esta característica pode ser comprovada através de um dos métodos de caracterização não destrutivos, como a espectroscopia de Raman ou Difracção de Raio-X;
- Taxas de deposição: através da optimização dos parâmetros envolvidos durante o processo de deposição, é possível avaliar alguns parâmetros como a espessura do filme, tamanho do grão, a percentagem de diamante e grafite no filme, podendo-se assim controlar a qualidade do filme obtido.

Para a identificação de um filme de diamante devem verificar-se conjuntamente as seguintes condições [5]:

- Uma morfologia da superfície do filme revestido, distinguível por microscopia electrónica;
- Uma única fase de estrutura cristalina identificada por técnicas de difracção, tais como difracção de raios-X ou difracção de electrões;
- Um espectro Raman típico de diamante, ou seja, com um pico estreito em torno dos  $1332\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.1 O processo CVD

De acordo com o diagrama de fases do carbono da Figura 2.2, a fase diamante não é a de menor energia. Estas fases estruturais onde as energias se encontram fora do mínimo, são conhecidas por fases ou estados meta-estáveis. Para obter crescimento de diamante meta-

estável, a pressão e temperaturas baixas, só sob condições muito específicas, controladas em reactores próprios. O diamante, assim obtido, apresenta uma espessura de apenas alguns micrómetro.

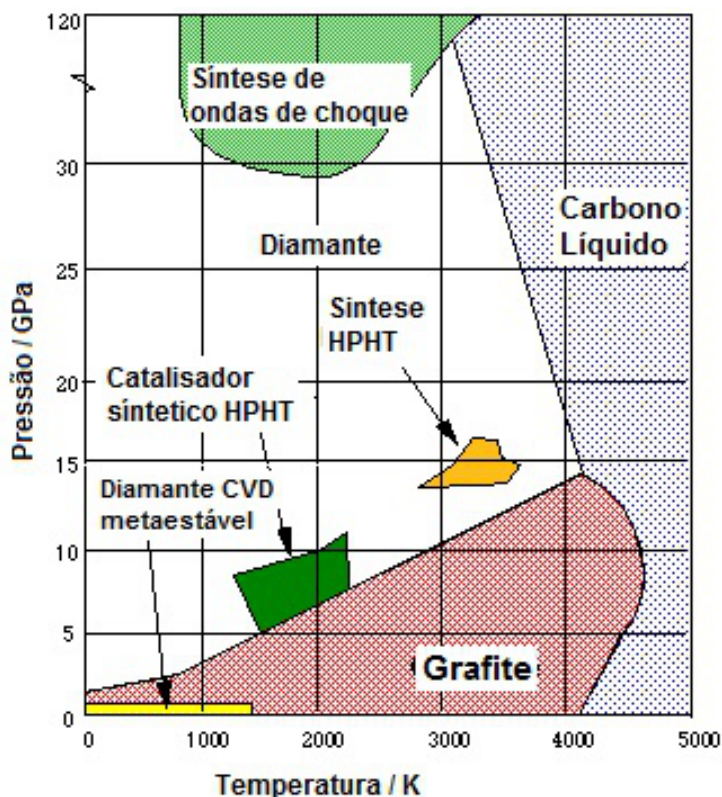


Figura 2.2: Diagrama de fases do carbono [15].

O processo cíclico desenvolvido por *Eversole* [16] foi o primeiro método para demonstrar o crescimento de diamantes CVD a baixas pressões. S. Tong Lee *et al.* [17] faz referencia a um artigo de Matsumoto *et al.* em 1982, que fez um avanço na tecnologia de diamante CVD, usando filamentos quentes a cerca de 2000 °C para activar directamente o hidrogénio e os hidrocarbonetos que foram passando através do filamento quente. O filme de diamante foi então depositado num substrato não-diamante, localizado a 10 mm de distância do filamento.

O processo CVD é um processo de síntese em que os componentes químicos reagem na fase de vapor sobre a superfície do substrato aquecido a partir de um depósito sólido [18]. Assim, é possível obter materiais com um elevado grau de pureza, com controlo estrutural à escala atómica ou nanométrica e taxas de deposição entre 0.1 e 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Também é possível a produção de revestimentos mono e multicamada, ou mesmo nanoestruturados. [13]

A activação da mistura gasosa que ocorre na câmara do reactor, provoca a fragmentação das moléculas em radicais reactivos e átomos, com criação de iões e electrões. Fora da zona de

activação, esses componentes reactivos continuam a misturar-se e a completar um conjunto complexo de reacções químicas próximas da superfície do substrato. Se ocorrer reacção na superfície e se todas as condições forem adequadas, dá-se então o crescimento do filme de diamante [19]. Na Figura 2.3 encontra-se esquematizado o processo químico e físico atrás referido.

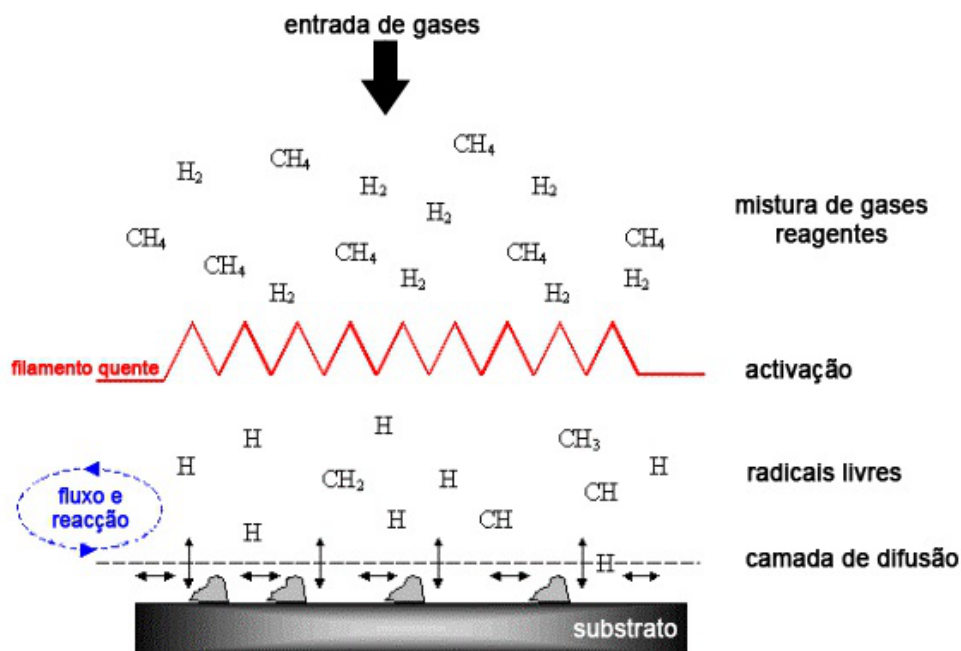


Figura 2.3: Diagrama esquemático do processo físico e químico que dá origem ao filme de diamante por CVD [5].

Tendo em conta as fontes de activação, para que ocorram reacções químicas, o processo de deposição pode ser classificado como [5]:

- CVD assistido por micro-ondas (MWCVD) ;
- CVD assistido por rádio frequência (RFCVD);
- CVD por filamento quente (HFCVD);
- CVD assistido por laser (LACVD);
- CVD assistido por descarga de arco (“Arc Discharge Jet”);
- CVD assistido por descarga de corrente contínua (“d.c. Discharge”).

Como referido anteriormente, existem diversos métodos capazes de criar um ambiente com as condições de deposição que dêem origem ao crescimento do diamante CVD, contudo todos eles têm em comum a necessidade de [7]:

- gases contendo carbono e hidrogénio;
- uma fonte de energia (p.ex. térmica, eléctrica, óptica), para originar a dissociação



molecular dos gases fornecidos;

- um substrato para a deposição do diamante.

### 2.2.1.1 Nucleação

A deposição dos filmes policristalinos de diamante ocorre em dois estágios fundamentais: nucleação e crescimento.

Pehrsson *et al.* [20] escreveu “A nucleação do diamante durante o processo CVD ocorre como resultado de algumas combinações de supressão do núcleo de formação da grafite, estabilização do núcleo do diamante e superfícies relativamente aos núcleos da grafite e superfícies, e com preferencial condicionamento do carbono  $sp^2$ ”.

O processo de nucleação do diamante em substratos pode ser bastante lento e extremamente localizado. Contudo, foram desenvolvidos procedimentos que têm como finalidade potenciar a nucleação do diamante nos substratos: o tratamento da superfície do substrato através de abrasivos, tais como partículas de diamante e de carboneto de silício, banho de ultra-sons em suspensão do diamante, *seeding* com nanodiamante, revestimento prévio com grafite, carbono amorfo ou fulerenos e implantação iónica. [7; 13]

Segundo Tong Lee *et al.* expuseram o método “Bias-Enhanced Nucleation” pelo qual se obteve uma elevada densidade de nucleação sobre um substrato de silício (Si), com a superfície espelhada. Estes autores aplicaram um “*bias*” negativo no substrato durante a nucleação e obtiveram uma nucleação de diamante com uma densidade na ordem dos  $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . [17]

A densidade de nucleação,  $N_d \text{ (cm}^{-2}\text{)}$  é definida como o número de núcleos de crescimento por unidade de superfície do substrato. A taxa de nucleação,  $N_r \text{ (cm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)}$  é definida como o número de núcleos formados por unidade de superfície do substrato, por unidade de tempo.

Foram desenvolvidos estudos de nucleação e crescimento, particularmente em substratos não carborígenos (substratos sem carbono), que relevaram que a nucleação de diamante em substratos que não contêm diamante é geralmente feita numa camada intermédia de carbono amorfo “Diamond-like”, carbonetos metálicos ou grafite formada na superfície do substrato devido a reacções químicas entre gases, durante o período de incubação. [21] Estas camadas intermédias fornecem locais de nucleação para o crescimento do diamante, aumentando a densidade de nucleação.

Logo, o processo de nucleação do diamante é muito importante na determinação das suas propriedades, morfologia, homogeneidade, adesão ao substrato e formação de defeitos de um filme. Em geral, a elevada densidade de nucleação pode reduzir instabilidades morfológicas e a rugosidade da superfície, reduzindo os espaços vazios entre o substrato e o filme resultando

numa boa adesão.

### 2.2.1.2 Temperatura do Substrato

A densidade de nucleação depende também da temperatura a que se encontra o substrato. Essa dependência deve-se ao estado de absorção à superfície do substrato que pode ser sob a forma química e/ou física. Neste trabalho foi utilizado o silício, onde se verifica que existe uma quebra de densidade de nucleação para temperaturas abaixo dos 825 – 850 °C, podendo verificar-se um aumento para temperaturas acima de 900 °C, concluindo que para esta gama de valores se entra na zona de absorção química. [5]

### 2.2.1.3 Distância dos Filamentos ao Substrato

A distância dos filamentos ao substrato deve garantir a homogeneidade de temperaturas na amostra, e também garantir que o gás chega à superfície do substrato em condições de reagir e formar carbono na forma  $sp^3$ .

Em geral, a temperatura dos filamentos é muito elevada e a temperatura do substrato depende do calor irradiado pelos filamentos num reactor HFCVD, com insignificante transferência de calor por convecção. [22]

Os filamentos devem ser de um metal com elevado ponto de fusão, tungsténio ou tântalo, pois a sua temperatura de trabalho situa-se entre 1800 e 2300 °C. O substrato está aproximadamente a 2 – 20 mm do filamento, durante a deposição do diamante policristalino. [23]

### 2.2.2 Tamanho de grão

O tamanho de grão ou cristal, depende do tempo de deposição mas também do processo de deposição. Pode-se classificar o filme quanto ao seu tamanho de cristal médio como microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD), ou ultrananocristalino (UNCD), sendo os cristais na ordem de alguns micrómetro, de 5 a 100 nm, ou abaixo dos 5 nm, respectivamente. [24]

O crescimento dos filmes de diamante nanocristalino e ultrananocristalinos são muito adequados para aplicações avançadas de óptica, devido à sua baixa rugosidade na superfície [25]. Estes filmes podem ser depositados em diferentes tipos de substratos como *Si*, *Mo*, *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, *SiC*, *WC – Co* entre outros [13]. Para tal, é tipicamente utilizada uma mistura de *Ar – H<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub>*. [26; 27]

### 2.2.3 CVD por Filamento Quente (HFCVD)

No revestimento de substratos com diamante CVD, os reactores de filamento quente são os mais adequados quando se trata de geometrias complexas, ou de processos industriais, com um elevada cadência em produção. [28]

O processo HFCVD inicia-se quando uma mistura gasosa é introduzida no reactor, quando a fonte de energia estiver activa e o substrato colocado no lugar. Essa mistura é tipicamente constituída por hidrogénio e metano, sendo a activação da mesma feita por um filamento quente, onde os gases reagem para produzir as espécies precursoras responsáveis pelo crescimento do filme, como mostra a figura 2.4.

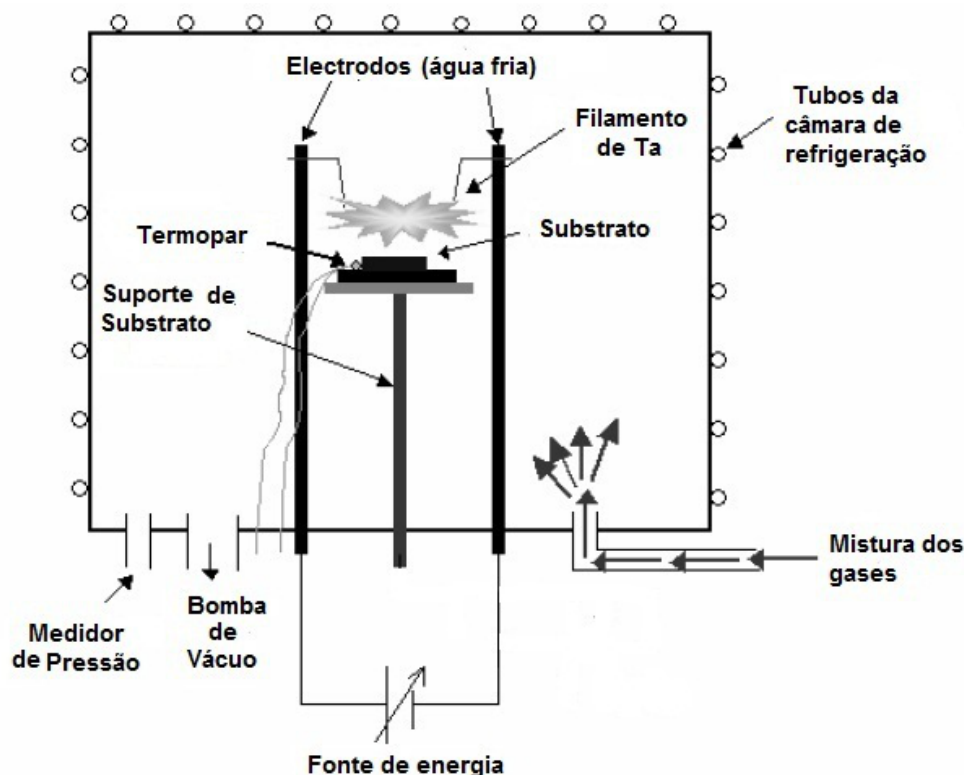


Figura 2.4: Ilustração de um sistema HFCVD. [29]

Nestes reactores, para se obter diamante cristalino é comum a utilização de metano ( $CH_4$ ) diluído em hidrogénio numa relação de mistura típica de 1 % em volume. A pressão situa-se normalmente entre os 18 – 35 torr, enquanto que o substrato deve estar a uma temperatura entre os 750 – 950 °C. O substrato a ser revestido encontra-se a uns milímetros do filamento, que é aquecido até temperaturas de cerca de 2300 °C. O material do filamento deverá ser de um metal capaz de sobreviver a estas condições e reagir de forma significativa aos gases que estão envolvidos durante o processo [19]. Os filamentos utilizados tipicamente são o tungsténio (W), o tântalo (Ta) ou o rénio (Re). Na tabela 2.2 encontram-se as principais propriedades destes materiais.

Como foi referido, o principal papel dos filamentos é dissociarem o hidrogénio molecular em hidrogénio atómico. Esta dissociação pode ser feita de duas maneiras, de forma catalítica,

que implica o contacto com a superfície do filamento, ou termicamente, nas zonas próximas do filamento onde existem temperaturas elevadas. Assim, o filamento deve ser capaz de produzir grandes quantidades de hidrogénio atómico, criando uma sobressaturação de hidrogénio atómico na região de crescimento, para que este possa estabilizar a superfície do diamante, causando a erosão preferencial da grafite que se vai depositar também.

Tabela 2.2: Propriedades de materiais utilizados como filamentos em reactores. [5]

Propriedades	W	Ta	Re
Densidade [ $g.cm^{-3}$ ]	19,25	16,65	21,02
Ponto de Fusão [K]	3695	3290	3459
Resistividade Eléctrica [ $m\Omega.cm$ ]	5	13	18
Condutividade Térmica a 300 K [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ]	170	57,5	48
Expansão Térmica a 25 °C [ $10^{-6}.K^{-1}$ ]	4,5	6,3	6,2
Módulo de Young [GPa]	411	186	463

É de referir que quando há formação de uma camada de grafite à superfície do filamento de TaC, o hidrogénio dissociado é fortemente reduzido, o que origina uma significativa redução da taxa de crescimento do diamante. Este fenómeno é conhecido por “*filament poisoning*” [30]. Para evitar o efeito de “*filament poisoning*” e conseguir filmes de boa qualidade, as temperaturas deverão ser superiores a 2100 °C.

Para o revestimento de diamante num reactor HFCVD, existem várias etapas a seguir de forma a conseguir obter um filme de diamante com boa qualidade e com as características desejadas. A seguir serão apresentadas diferentes metodologias e a respectiva análise no que concerne a deposição de diamante, em substratos de silício e carboneto de silício.

### 2.3 Deposição de diamante em substratos de silício (Si) e carboneto de silício (SiC)

O silício é um dos materiais mais usados como substrato na deposição de diamante, pois possui um elevado grau de afinidade com o diamante, mas também graças à sua grande utilização na micro-electrónica e de todo o conhecimento que daí advém [31].

Por seu lado o carboneto de silício (SiC) é um dos mais importantes materiais cerâmicos, com elevado potencial para ser usado em aplicações de resistência ao desgaste, tais como anéis de vedação mecânica ou casquilhos. O SiC não tem só uma elevada condutividade térmica, elevada dureza, boa tenacidade, excelente resistência à abrasão, como apresenta estabilidade química próximo da oxidação a altas temperaturas, o que faz com que seja atractivo para aplicações estruturais. [32; 33]

Foram estes dois materiais, Si e SiC, que foram seleccionados para no presente trabalho servirem de substrato para a deposição de diamante e posterior utilização como insertos em blocos moldantes. A baixa rugosidade na superfície do silício torna-o bem adaptado para replicar através dos diferentes tipos de polímeros os micro-componentes. No caso do carboneto de silício este apresenta como principais características a sua elevada dureza, resistência, baixa rugosidade e capacidade piezoeléctrica, concedem-lhe todas as condições para este reproduzir nos polímeros os micro-componentes desejados. [34; 35]

A literatura é extensa na descrição de processos de revestimento deste material. [32; 33; 36; 37; 38; 39; 40]

### 2.3.1 Deposição de diamante em Si

D.M. Li *et al* [36] utilizou os parâmetros apresentados na tabela 2.3, para a deposição de diamante em Si. Foi utilizado um filamento de tântalo enrolado com diâmetro de 0.5 mm, em oito voltas com 3 mm de distância entre elas. O filamento foi carbonizado numa atmosfera de 6 %  $CH_4$  + 94 %  $H_2$  a temperaturas de 2000 °C, durante 2 horas, antes da deposição.

Tabela 2.3: Parâmetros de deposição para o substrato Si.

Parâmetros	D.M.Li <i>et al</i> [36]	E.J. Corat <i>et al</i> [37]
Temperatura de filamento ( $T_f$ ) (°C)	2980	2227
Temperatura do substrato ( $T_s$ ) (°C)	1100	827
Pressão total (P) (torr)	7,5; 15; 30	30
Taxa total de fluxo de gás (sccm)	50	50
Concentração de $CH_4$ (%)	8 – 16	0,5
Fluxo de $H_2$ (sccm)	0 – 0,4	100
Distância entre o filamento e substrato (mm)	5	5
Tempo de deposição (min.)	60	30

Neste trabalho os substratos foram polidos com spray de diamante (Kovtaus de 1  $\mu m$ ) antes do processo de deposição, de forma a aumentar a densidade de nucleação .

Já E.J. Corat *et al* [37] apresenta um pré-tratamento das amostras diferente. A preparação do substrato foi feita num banho de ultra-sons com uma suspensão de diamante. O diamante utilizado na suspensão apresenta um tamanho de grão de 0.25  $\mu m$ . As condições de crescimento, no reactor de HFCVD, encontram-se na tabela 2.3.

### 2.3.2 Deposição de diamante em SiC

No que concerne a deposição em SiC, W.D. Fan *et al* [32], utilizou também um sistema de ultra-sons para mergulhar as amostras numa solução de diamante (diamante com tamanho

de cristais de  $0.3 \mu m$ ) durante  $5 \text{ min.}$  Na tabela 2.4 estão as condições de deposição por HFCVD.

Tabela 2.4: Parâmetros de deposição para o substrato de SiC. [32]

Parâmetros	
Temperatura do filamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	2050
Temperatura do substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	900
Pressão (Torr)	20
Concentração de $\text{CH}_4$ (%)	0.5
Fluxo de $\text{H}_2$ (sccm)	100
Distância entre o filamento e o substrato (cm)	0,8 – 1
Tempo de deposição (h)	4

Os filmes de diamante obtidos por W.D. Fan *et al* [32] foram estudados usando as técnicas de caracterização SEM e espectroscopia de Raman. O tamanho dos cristais observados por SEM variava entre  $0.5 \text{ a } 2 \mu m$ , a espectroscopia de Raman foi realizada para determinar a qualidade dos filmes de diamante, este apresentava um pico de  $1333,4 \text{ cm}^{-1}$  o que corresponde à presença de diamante policristalino.

S. Abraham *et al* [38] utilizou amostras de SiC cilíndricas com as dimensões,  $7 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ . O pré-tratamento realizado nessas amostras consistiu num banho de ultra-sons com uma suspensão de diamante em etanol, durante 30 minutos, o diamante utilizado apresentava um tamanho de grão de  $20 \mu m$ . Após o pré-tratamento as amostras foram limpas com acetona, para garantir a remoção de algum resíduo de diamante.

Na tabela 2.5 estão as condições de deposição por filamento quente (HFCVD). O filamento utilizado foi de tungstênio, com um diâmetro de  $0.5 \text{ mm}$ .

Tabela 2.5: Condições de deposição por CVD [38].

Parâmetros	
Fluxo de hidrogénio (sccm)	45
10 %de metano em hidrogénio (sccm)	5
Pressão na câmara (Torr)	40
Temperatura do filamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	2000
Temperatura do substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	1000
Distância entre o substrato e o filamento (mm)	8
Tempo de deposição (min.)	30

Por outro lado R. Ikeda *et al* [39], depositou em substratos de SiC de dimensões  $15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , dois tipos de filmes de diamante policristalino. Na tabela 2.6 apresentam-se as condições de deposição para o crescimento de diamante microcristalino (MCD) e nanocristal-

ino (NCD).

Tabela 2.6: Condições de deposição por HFCVD. [39]

Parâmetros	MCD	NCD
Concentração de $H_2$ (%)	97	97
Concentração de $CH_4$ (%)	3	3
Concentração de $N_2$ (%)	-	0.5

Os filmes, que apresentaram um tamanho de grão de 5 a 10  $\mu m$  são considerados filmes de diamante microcristalinos, enquanto os filmes de tamanho de grão inferior a 100 nm, são designados por filmes de diamante nanocristalinos. Estes foram sujeitos a ensaios de dureza, especificamente ensaios de Vickers e Rockwell. Os resultados obtidos para a dureza nas indentações foram os apresentados na tabela 2.7.

Tabela 2.7: Durezas obtidas nos ensaios de dureza. [39]

Ensaio	Filmes MCD	Filmes NCD
Vickers (GPa)	53	
Rockwell (GPa)	35	33

Já M. Perle *et al* [40] estuda o comportamento do atrito em anéis de SiC revestidos sob várias condições. O revestimento de diamante foi realizado num reactor industrial por HFCVD. As condições de deposição encontram-se discriminadas na tabela 2.8. O pré-tratamento das amostras consistiu num banho de ultra-sons com uma suspensão de etanol com diamante.

Tabela 2.8: Condições de deposição por HFCVD. [40]

Parâmetros	
Temperatura do substrato (°C)	850
Concentração de $CH_4$ (%)	1
Concentração de $H_2$ (%)	99

Foi obtido um filme de diamante homogéneo, com uma espessura de  $\approx 4 \mu m$  e tamanho de grão de 3  $\mu m$ .

No capítulo seguinte serão descritos os procedimentos experimentais que ao longo deste trabalho foram utilizados, desde a descrição das amostras utilizadas até à caracterização dos filmes de diamante obtidos, bem como a caracterização das peças obtidas pela injeção de termoplásticos.





## Capítulo 3

# Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão expostos os procedimentos experimentais pela sua ordem cronológica de acordo com o trabalho realizado. Primeiro irá ser abordado o material utilizado nas amostras bem como o seu processamento. Referi-se-á o pré-tratamento dado antes do revestimento, quais as principais técnicas de caracterização dos filmes obtidos e, por último, o processo de injeção e a caracterização das peças de plástico.

### 3.1 Amostras e seu processamento

Neste trabalho foram usados dois tipos de materiais como amostras. Numa primeira etapa foram utilizados “*waffers*” de silício (Si) com as seguintes dimensões:  $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ . Posteriormente foram utilizados também amostras de carboneto de silício (SiC) com as seguintes dimensões:  $10 \times 10 \times 4.15 \text{ mm}$ .

Algumas das amostras de Si e SiC foram estruturadas de modo a permitir o estudo do crescimento de diamante na estruturação levado a efeito nas diferentes amostras, bem como permitir a comparação com o crescimento de diamante na superfície das mesmas.

#### 3.1.1 Estruturação das amostras

Para obter uma estruturação diferenciada nas amostras de silício (Si) e de carboneto de silício (SiC), recorreu-se a um sistema de processamento por laser (LBM). Este consiste no uso de energia de laser para a remoção de material. O processo inclui diferentes estágios, nomeadamente: fusão, vaporização e degradação química (as ligações químicas partem causando da degradação do material). [41]

No LBM o feixe de luz é pulsado, assim a energia libertada resulta num impulso contra a superfície de trabalho produzindo combinações de evaporação e fusão, como mostra o esquema da figura 3.1. É usado para a realização de vários tipos de operações, desde perfurações, abertura de ranhuras, traçar linhas e fazer marcas. Podem processar-se metais com elevada

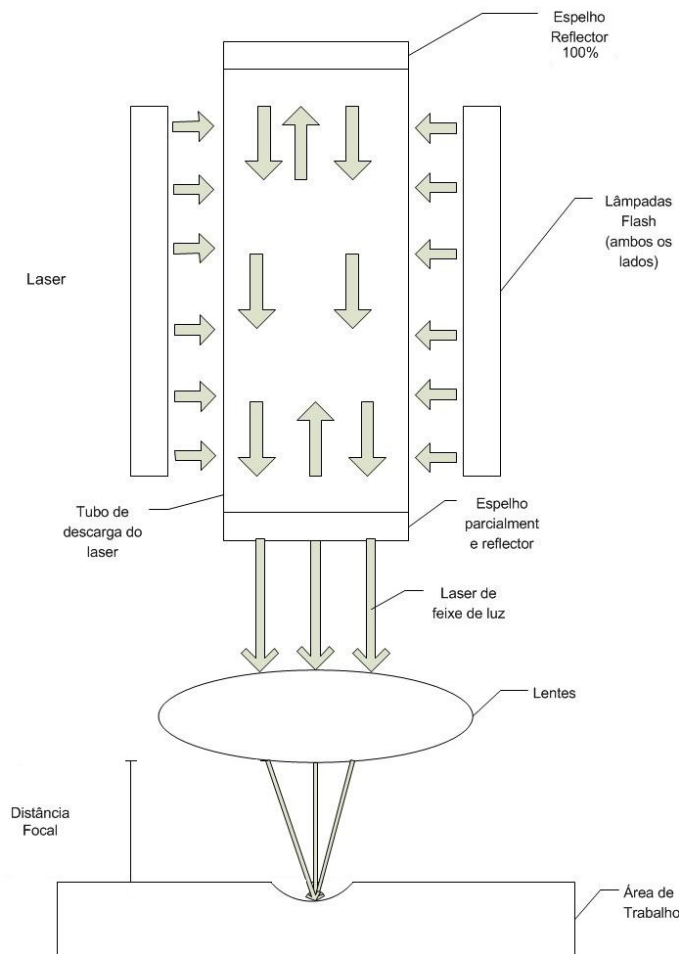


Figura 3.1: Esquema de funcionamento do LBM.

dureza e resistência mecânica, metais macios, cerâmicos, vidro e compósitos de fibra de vidro, plásticos, borracha, roupas e madeira.[42]

Os lasers mais usuais são os de dióxido de carbono e estado sólido. Estes últimos utilizam um sólido (cristal), em vez de um gás ou líquido.

Neste trabalho o laser que foi usado para estruturar as amostras de silício e de carboneto de silício foi um *Laser machine Alpha 532 XYZ-A-U System*, com laser com um comprimento de onda de 532 nm, capaz de maquinar a maioria dos material mais comuns. O controle do movimento é realizado com o uso de um servomotor conduzido pelos eixos XY, e com o eixo Z que tem a função de focar o laser. A distância de curso é de 150×150×50 mm.

### 3.1.2 Processamento por Laser

Neste sub-capítulo será abordado o princípio de funcionamento e o processo de maquinagem a laser, pela sua especificidade de operação.

O laser é um dispositivo que emite fótons, através do bombardeamento efectuado por uma fonte de energia apropriada a um meio activo, sendo esse meio activo um sólido, líquido ou gasoso.

O feixe de laser é monocromático (fótons com o mesmo comprimento de onda) daí as suas características específicas, como a direcionalidade e o elevado conteúdo energético. A figura 3.2 esquematiza o princípio do mecanismo de corte por laser.

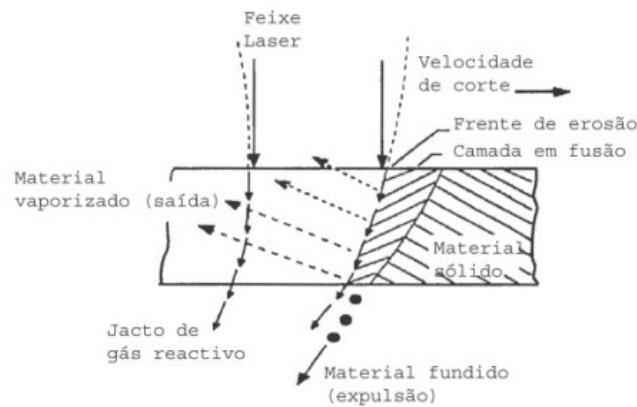


Figura 3.2: Princípio do mecanismo de corte por laser.[43]

Na frente de corte que apresenta uma superfície quase vertical, é onde se dá a absorção da maior parte do feixe de laser, principalmente se estiver polarizado numa direcção paralela à direcção de corte. Então, vai verificar-se a formação de uma fina camada de material em fusão, que cobre a frente de corte, essa camada pode atingir a temperatura de ebulição do material, dando lugar há vaporização do mesmo à superfície da camada em fusão e, consequentemente, uma remoção significativa. [43]

A figura 3.3 mostra aparência das estrias, que se formam na camada de fusão. Quanto maior for a espessura de corte mais saliente e irregulares serão as estrias.

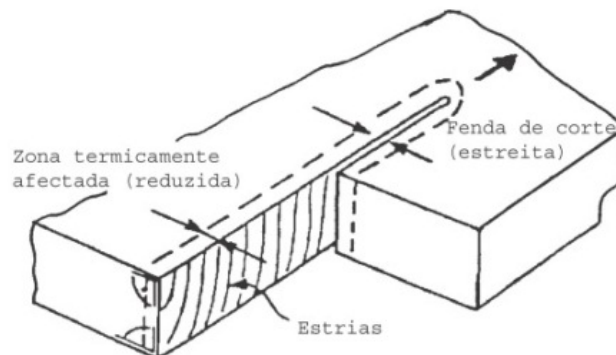


Figura 3.3: Esquema de uma superfície de corte por laser.[43]

Para alcançar velocidades de corte mais elevadas, é necessário aumentar a concentração de energia incidente. Mas à medida que aumenta a espessura do material a cortar, a velocidade de corte diminui. Sendo a velocidade de corte pela espessura de corte constante e proporcional à potência do laser, a espessura de corte máxima aumenta com a potência do laser.[43]

### 3.2 Pré-tratamento conducente ao aumento da densidade de nucleação

A preparação das amostras com vista ao aumento da densidade de nucleação no início do processo de revestimento é uma etapa importante do procedimento experimental. Neste sub-capítulo serão apresentados os métodos utilizados para o pré-tratamento de nucleação.

As primeiras amostras que foram utilizadas para este trabalho tiveram um pré-tratamento com pó de diamante de tamanho de grão de  $0.25\ \mu\text{m}$  que foi “riscado” na superfície da amostra, e posteriormente colocado num banho de ultra-sons com acetona durante aproximadamente 5 minutos.

Nas amostras posteriores, o processo de *seeding* utilizado nas amostras de silício consistiu na utilização de ultra-sons com suspensão de diamante em água e também suspensão com diamante em etanol.

Este processo segue as seguintes etapas:

1. Limpeza do substrato: consiste em mergulhar as amostras num banho de acetona ou etanol em ultra-sons durante um período de 5 minutos.
2. *Seeding*: Colocar o substrato na solução de diamante, em ultra-sons, durante um período de duas horas.
3. Limpeza do pó de diamante: depois de retirado do banho ultrasónico é colocado num banho de acetona em ultra-sons novamente, durante aproximadamente 5 minutos. Esta etapa serve para remover os grãos de diamante que ficaram soltos na superfície do substrato.

Após efectuar estas etapas, o substrato está pronto para ser colocado no reactor e iniciar o processo de crescimento de diamante.

Para as amostras de Si que são sujeitas ao crescimento de diamante nanocristalino e para as amostras de SiC o pré-tratamento consistiu num banho de ultra-sons com uma solução de  $0.2\ \text{gr}$  de pó de diamante misturado em  $20\ \text{ml}$  de metanol.

### 3.3 Equipamentos de deposição

Os equipamentos usados neste trabalho foram 2 reactores HFCVD.

O primeiro reactor utilizado para a componente experimental deste trabalho foi o reactor “Criolab CVD20.1”, que se mostra a figura 3.4 e se encontra no Laboratório de Tribologia e Engenharia das Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.



Figura 3.4: Reactor “Criolab CVD20.1”.

É um reactor de filamento quente CVD, que consiste numa câmara de vácuo continuamente vazada por uma bomba rotativa, enquanto que os gases do processo dão entrada através de controladores de fluxo de massa (MFC). O sistema de controlo de pressão mantém a pressão de 30 torr na câmara. O substrato que vai ser revestido é colocado num espaço com cerca de  $40 \times 10 \text{ mm}$  debaixo do filamento, e este é aquecido até atingir temperaturas superiores a  $2000^\circ\text{C}$ . A esta temperatura o  $\text{H}_2$  passa pelo filamento quente e é produzido hidrogénio atómico.

O segundo reactor usado para o revestimento de diamante neste trabalho, também é um reactor HFCVD, ilustrado na figura 3.5 e é descrito em José Santos [44]. Tem 6 planos para a colocação de filamentos que podem ser dispostos em planos horizontais, verticais ou mistos. Neste trabalho foi usado um arranjo horizontais de 3 filamentos.

O reactor é composto por controladores de caudal *Mass Flow Controllers* (MFC) calibrados para  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{Ar}$  que controlam a entrada dos gases no reactor.

Como forma de otimizar o fluxo gasoso na câmara de vácuo, foram introduzidas duas soluções: um anel perfurado que cria um efeito “chuveiro” dos gases perto dos filamentos, e um porta substratos perfurado que permite a circulação dos gases.

Como é possível observar pela figura 3.5, que na zona central está o equipamento de controlo e monitorização dos gases e potência e o quadro eléctrico.

Os filamentos devido à expansão térmica vão dilatando, pelo que é necessário compensar a encurvadura através do aumento da distância entre as placas que suportam os filamentos.



Figura 3.5: Foto do reactor HFCVD usado neste trabalho.

Essa distância é dada a partir de uma estrutura que está ligada às placas no exterior e que permite o movimento linear, podendo, durante o processo, manter os filamentos a uma distância constante.

### 3.3.1 Tipo de Filamento Utilizado

Foi usado filamento de tântalo (Ta) com diâmetro de 0.4 mm enrolado em 8 voltas, para o primeiro reactor. Antes da sua utilização para a deposição, o filamento tem de ser limpo com acetona e posteriormente carbonizado. Na tabela 3.1 estão as condições para a carbonização:

Tabela 3.1: Condições de carbonização	
Parâmetros	
Concentração de $CH_4/H_2$ (%)	3
Fluxo de $CH_4$ (sccm)	3
Fluxo de $H_2$ (sccm)	100
Pressão (torr)	30
Temperatura do filamento ( $^{\circ}C$ )	2000
Tempo de deposição (min.)	30

Aquando da utilização do segundo reactor foi usado o mesmo tipo de filamento que no primeiro reactor. Este não precisou de ser carbonizado antes das deposições, devido ao sistema de tracção dos filamentos.

### 3.4 Caracterização dos Filmes

As principais técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização dos filmes de diamante obtidos foram: *Scanning Electronic Microscopy* (SEM), Difracção raio-X, Espectroscopia de Raman, Porfilometria para avaliação da rugosidade. Neste sub-capítulo será feita uma breve descrição de cada uma destas técnicas.

#### 3.4.1 SEM - Microscopia Electrónica de Varrimento de Electrões

O SEM (Scanning Electron Microscopy) é a técnica de caracterização mais usada pois permite fazer uma análise em pormenor dos cristais e da morfologia das superfícies dos filmes. Esta análise consiste no varrimento de um feixe fino de electrões sobre a superfície do filme, estes electrões tem a designação de primários. Os electrões que são repelidos pela superfície do material, electrões secundários, são captados e dão origem a uma imagem.

Relativamente aos microscópicos ópticos, a análise SEM apresenta inúmeras vantagens, tais como: a ampliação (de 50 a 700000x); a elevada resolução (de 2.5 a 10 nm); ou a sua profundidade de campo (500 vezes superior). [7; 45]

A figura 3.6 mostra esquematicamente o princípio de funcionamento de um microscópio electrónico de varrimento.

Neste trabalho foi usado um SEM Hitachi 4100 para o estudo da morfologia e tamanho dos cristais do diamante policristalino depositado por CVD. Este equipamento consegue ampliações entre 30x até 300000x.



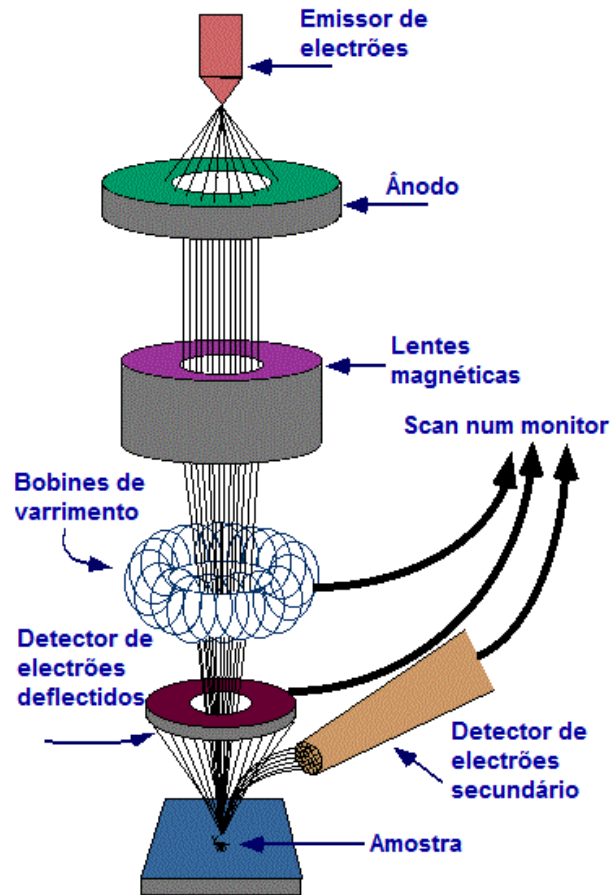


Figura 3.6: Principais componentes do microscópio SEM.

### 3.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva baseada no fenómeno de dispersão de luz, descoberta em 1928 por Sir Chandrasekhara Venkata Raman, bastante útil na identificação das espécies presentes nos filmes de diamante depositados. [29]

Esta técnica baseia-se num feixe de luz monocromática que é emitido em direcção à amostra provocando colisões entre os fotões e a superfície da amostra. Se a colisão for elástica os fotões dispersos terão a mesma energia que os fotões incidentes, se pelo contrário a colisão for inelástica os fotões emergentes da amostra poderão ter energia maior ou menor que os fotões incidentes. Logo, para um fotão incidente de energia  $h\nu$  podemos ter um fotão disperso com energia [7]:

$$\begin{aligned} & \text{a) } h\nu' = h\nu \rightarrow \text{Dispersão de Rayleigh.} \\ & \text{b) Dispersão de Raman } \begin{cases} h\nu' < h\nu & \text{Stokes} \\ h\nu' > h\nu & \text{Anti - Stokes} \end{cases} \end{aligned}$$

Na figura 3.7 está esquematizado a troca de energia no fenómeno de Raman. A troca de en-

ergia ocorre quando o sistema se encontra no estado fundamental e este for excitado, ocorre a emissão de Stokes criando um fonão. Ou se o sistema já estiver no seu primeiro estado vibracional excitado, pode ser promovido a um estado energético instável podendo ser considerado um estado virtual e regressar ao seu estado fundamental, ocorrendo a emissão anti-Stokes acompanhada com extinção de um fonão.

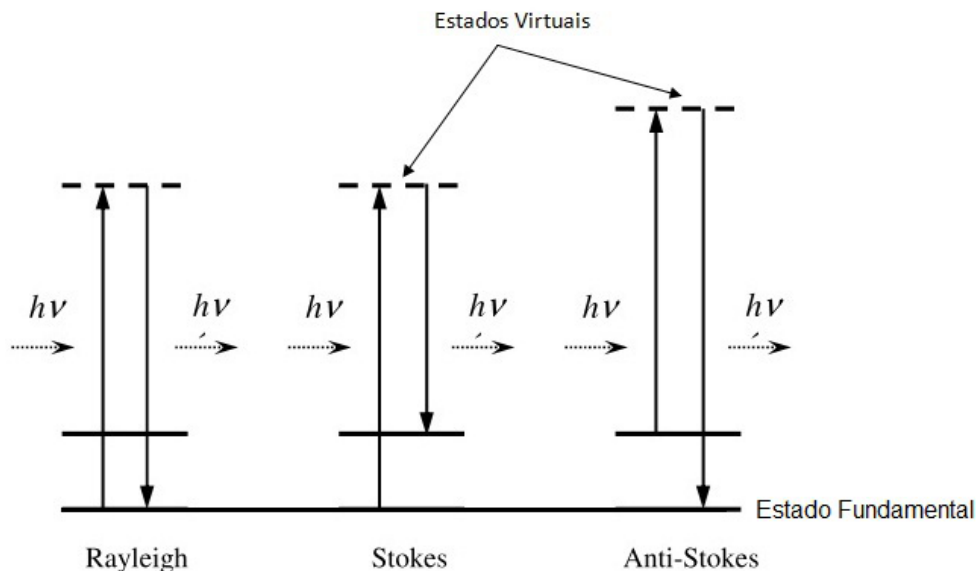


Figura 3.7: Representação da troca de energia no fenómeno de Raman.

Esta técnica aplicada ao diamante CVD é muito sensível, permitindo distinguir as diferentes fases do carbono. A primeira ordem do espectro de Raman para o filme de diamante e grafite consiste numa única linha a  $1332\text{ cm}^{-1}$  e a cerca de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [46]. Na grande maioria dos filmes CVD, é possível observar outras bandas juntamente com a linha de Raman do diamante e da grafite.

Trata-se da banda G a  $1580\text{ cm}^{-1}$  caracterizada pela sua fase cristalina, e da banda D a  $1355\text{ cm}^{-1}$ , que identifica os filmes de carbono amorfo e a presença de grafite microcristalina desordenada, respectivamente [47]. Existem vários tipos parâmetros associados, tais como o número exacto de onda (desvio Raman), a forma da banda e sua intensidade dependem do tamanho das micropartículas de grafite cristalina e da razão das ligações  $sp^2/sp^3$ .

A largura da linha do diamante natural é explicada como a vida dos fonões a partir da dispersão da luz. Assim a largura de banda a meia altura (FWHM) é pequena na presença de cristais bem definidos e aumenta o seu valor à medida que aumenta a amorfização do filme. [48]

Do espectro de Raman é também possível avaliar qualitativamente a presença de fases não-

diamante. O espectro obtido fornece a informação necessária para uma análise semi-quantitativa de qualidade através da proporção de diamante ( $C_d$ ), em relação a outras fases. Esta proporção é dada pela relação da área dos picos de diamante em relação à soma de todos os picos, como mostra a expressão [5; 45]:

$$C_d = \frac{A_{diamante}}{A_{diamante} + \sum A_{outrasfases}} \quad (3.1)$$

Também é possível comparar quantitativamente a qualidade do filme, pelas funções *Lorentziana-Gaussiana*. A equação 3.2 expressa, em percentagem, a figura de mérito (FOM), valor para a quantidade de diamante na deposição [49]:

$$FOM = \frac{I_D}{I_D + I_C} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde  $I_D$  e  $I_C$  são as intensidades integradas das bandas de diamante a  $1332 \text{ cm}^{-1}$ .

A equação 3.3 expressa o factor de qualidade Q, onde  $I_d$  é a intensidade para o pico de diamante e  $I_{glc}$  é a intensidade do pico de grafite. O valor para o factor de qualidade Q, para o diamante puro é de 1. [29]

$$Q = \frac{I_d}{I_{glc} + I_d} \quad (3.3)$$

A tabela 3.2 apresenta o resumo de L. Pereira, citado por Neto, [29] para as correlações mais importantes entre frequências de Raman e as respectivas fases de carbono. Assim, é possível obter uma avaliação da pureza do filme de diamante através da desconvolução do espectro total. Esta desconvolução é feita pelas funções Gaussianas ou Lorentzianas que compõem o espectro.

O espectro de Raman também é importante para a análise de um outro parâmetro, a caracterização dos níveis de tensão nos filmes de diamante. A tensão biaxial residual nos filmes de diamante por espectroscopia Raman é descrita qualitativamente pelas relações entre a dispersão dos fonões *singlet* ou *doublet*. Assim a tensão biaxial  $\sigma_S$  é, medida em GPa:

$$\begin{aligned} \sigma_S &= 1.08(v_s - v_0) \text{ para fonão } singlet \\ \sigma_S &= -0.384(v_d - v_0) \text{ para fonão duplicado} \end{aligned}$$

Onde  $v_0 = 1332 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_s$  é o desvio máximo do *singlet* no espectro e  $v_d$  o máximo do duplicado [50].

A análise da espectroscopia de Raman foi uma ferramenta importante no decurso deste trabalho, pois permite a determinação da qualidade da deposição dos filmes obtidos. Essa análise foi realizada num sistema Renishaw 2000 micro-Raman system (VS-Schwenningen, South Germany) com um laser de He-Ne com um comprimento de onda de  $514 \text{ nm}$ .

Tabela 3.2: Dispersão de Raman de materiais de carbono [29]

Banda de dispersão ( $cm^{-1}$ )	Fonte de dispersão
1140	Diamante nanocristalino
1140 e 1490	Carbono $sp^3$ desordenado
1150 e 1470	Diamante nanocristalino
1350 e 1590	Grafite microcristalina (bandas D e G)
1350 e 1600	Carbono com grande nível de desordem
1355 e 1580	<i>Diamond Like Carbon</i> (DLC)
1357 e 1580 (banda grande)	Carbono vítreo
1560 e 1610	Carbono amorfo
1350, 1580 e 1620	Grafite microcristalina
1326	Diamante hexagonal
1331 – 1336	Diamante natural
1333 – 1345	Diamante policristalino
1357	Grafite policristalina
1360	Grafite desordenada
1380	Grupo anti-fase $CH_3$ vibrações de deformações
1400 – 1470	Grupo anti-fase $CH_3$ e $CH_4$ vibrações de deformações
1450 – 1550	Carbono amorfo ou DLC
1480	$sp^2$ fase de estruturas amorfas
1500 (banda grande)	Carbono amorfo
1510 – 1560	Pontes de grafite ou diamante
1550 (banda grande)	Carbono fora da estrutura de não-diamante
1560	Grafite (banda G)
1560 (banda grande)	Fase do carbono com inclusões de estruturas similares à da grafite
1580	Grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural)
1581	Grafite (cristalina e cristalina hexagonal)
1613	Grafite microcristalina (banda D)

### 3.4.3 Difracção de raios-X

A difracção de raios-X (DRX) é igualmente um método de espectroscopia não destrutiva e útil na identificação de elementos e compostos presentes numa determinada amostra. [51]

A radiação com comprimento de onda, na ordem dos 0.5 Å aos 2 Å, atravessa o material e sofre por parte dos átomos dispersão em todas as direcções. Em algumas direcções a radiação dispersa, podendo criar zonas de intensidade nula e máxima. Este processo também é conhecido por difracção. Os raios-X, que são difractados são registados segundo um ângulo

de  $2\theta$  entre a fonte e o detector, em concordância com a lei de *Bragg* [7; 52],

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.4)$$

Onde as variáveis,  $d$  corresponde à separação entre planos;  $\theta$  é o ângulo entre os planos e a radiação incidente;  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e  $n$  a ordem da difracção.

Para um sistema cúbico, a distância entre os diferentes planos cristalográficos ( $d_{hkl}$ ) é dada pela equação 3.5 onde  $a_0$  é o parâmetro de rede do sistema [52],

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.5)$$

Na tabela 3.3 encontram-se os principais ângulos de difracção dos planos cristalográficos para o diamante CVD.

Tabela 3.3: Principais padrões DRX para diamante CVD. [51]

Posição ( $2\theta$ )	Índice (hkl)	d(Å)	Intensidade Relativa
43,9	111	2,06000	100,0
75,3	220	1,26100	25,0
91,5	311	1,07540	16,0
119,5	400	0,89160	8,0
140,3	331	0,81820	16,0

Para se obter a orientação ou o grau de textura do filme é necessário calcular a razão de intensidade do pico  $\{2\ 2\ 0\}$  e o pico  $\{1\ 1\ 1\}$ .

Os valores obtidos para  $2\theta$  em certos filmes CVD são ligeiramente superiores aos apresentados na tabela 3.3, isto deve-se ao facto do espaçamento entre os diferentes planos cristalográficos serem mais pequenos, tendo origem em tensões do plano do filme. [53]

A difracção de raios-X das amostras apresentadas neste trabalho, foi realizado por Philips XPERT MPD, bem como a identificação de fases foi avaliada com o auxílio do algoritmo X'Pert com correspondência de pesquisa no software HighScore (PANalytical).

#### 3.4.4 Rugosidade na Superfície

O estudo da rugosidade da superfície tem sido bastante usada para caracterização de substratos e de superfícies revestidas. Mais recentemente, tem estado direccionado para avaliar quantitativamente os parâmetros de rugosidade e analisar a topografia. [54; 55]

A rugosidade ( $Ra$ ) é uma média aritmética de valores absolutos dos desvios das alturas medidos nos perfis, tomando o comprimento da amostra em questão, como mostra a equação 3.6

[54].

$$Ra = \left(\frac{1}{L}\right) \int_0^L |Y(X) - \bar{Y}| dx \approx \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^n |Y_i - \bar{Y}| \quad (3.6)$$

O perfilmetro é projectado para responder só a irregularidades num espaçamento menor que um determinado valor, designado de corte.

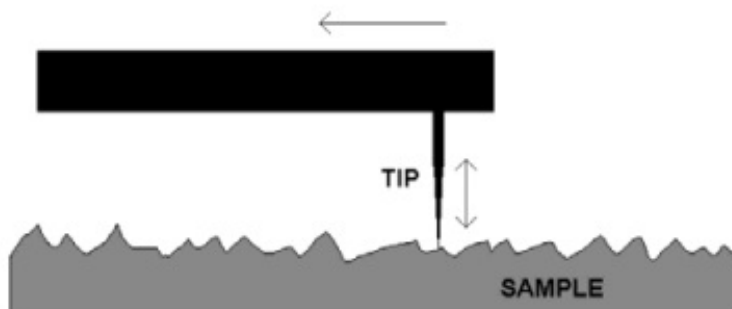


Figura 3.8: Esquema perfilometria. [29]

Neste trabalho foi utilizado um perfilmetro Hommelwerke T1000 (Japão), para analisar a rugosidade nas superfícies das amostras.

## 3.5 Injecção de termoplásticos

### 3.5.1 Processo / Material

O processo de microinjecção foi desenvolvido no final dos anos 80 com a modificação das máquinas de injecção convencionais, apresentando forças de fecho do molde entre os 250 e 500 *kN* [34]. No entanto, devido ao modesto volume e complexidade dos componentes a sua exploração foi baixa.

Nos últimos 5 anos devido aos avanços nas técnicas de processamento e medição, em materiais, a micro-moldação pode oferecer uma gama de alternativas de baixo custo para componentes de dimensões reduzidas, com geometrias complexas, que requerem tolerâncias de alta precisão. [1; 34]

A microinjecção consiste num processo cíclico onde o polímero em estado sólido (grânulo ou pó) é aquecido sucessivamente até fundir, é então injectado nas microcavidades do molde sob pressão, onde se encontram os insertos. Quando o material arrefece é removido, mantendo a forma do objecto. A figura 3.9 apresenta um esquema das fases do processo referido.

A microinjecção apresenta várias vantagens, relativamente aos processos convencionais, sendo elas: apresenta soluções de menor custo; a facilidade de produzir geometrias complexas; não

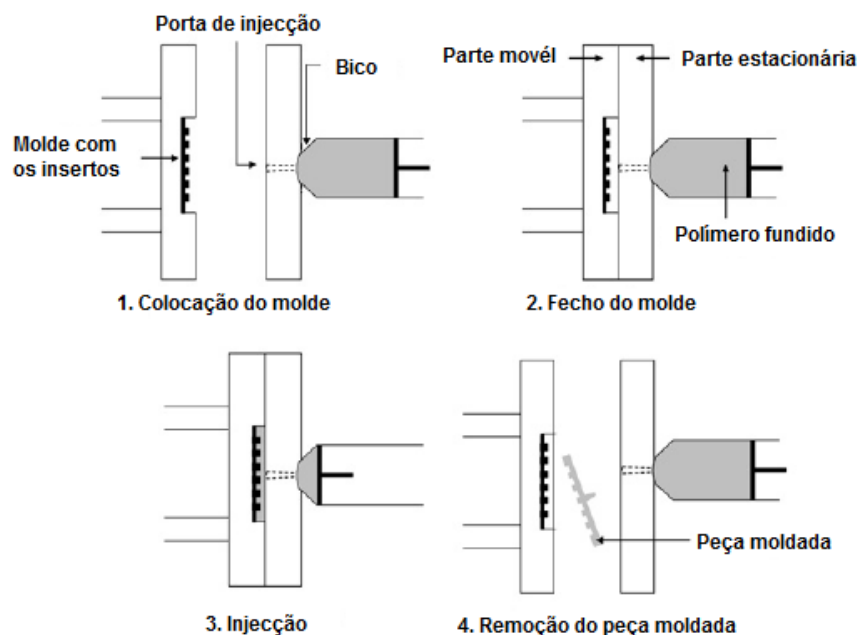


Figura 3.9: Esquema do processo de microinjecção. [34]

há contaminação de partículas; melhores acabamentos superficiais; a alternativa de se poder usar resinas para melhorar as propriedades mecânicas ou eléctricas dos componentes. [34]

No processo de microinjecção há parâmetros a ter em consideração para uma boa moldação, são eles: [34]

- (i) a temperatura do molde;
- (ii) a velocidade de injecção;
- (iii) a pressão de injecção.

O polímero é um composto formado por monómeros interligados, formando macromoléculas que contém unidades estruturais repetitivas. Estes dividem-se em termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros.

Os polímeros termoplásticos podem moldar-se e soldar quando estão quentes, enquanto que nos restantes, termoendurecíveis e elastómeros tal não é possível. No caso dos termoendurecíveis, estes com o aquecimento a altas temperaturas mantêm-se rígidos, porque apresentam cadeias com alta densidade de ligações cruzadas. Há diferentes tipos de termoplásticos, cada um deles com características e custos diferentes. Essas características são influenciadas por diferentes factores tais como: o tamanho, o comprimento, a distribuição molecular. Para este trabalho o termoplástico utilizado foi o polietileno de alta densidade (HDPE - *High Density Polyethylene*), pois é fácil de moldar, de baixo custo e muito em voga na injecção de micro-componentes, devido às suas propriedades mecânicas presentes na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Propriedades mecânicas do HDPE. [56]

Modulo de Young	600 - 1400 MPa
Resistência à tracção	20 - 31 MPa
Módulo de cisalhamento	700 - 800 MPa
Extensão linear	180 - 1000 %

### 3.5.2 Equipamento

A moldação do termoplástico por injeção foi realizada na máquina de moldação por injeção EURO INJ D065, ilustrada na figura 3.10, do Departamento de Engenharia Mecânica. As principais características da máquina referida são: parafuso de diâmetro de 32 mm, velocidade máxima de injeção de 65 g/s, pressão máxima de injeção de 1777 bar, curso máximo de injeção de 160 mm e força máxima de fecho de 65 ton.

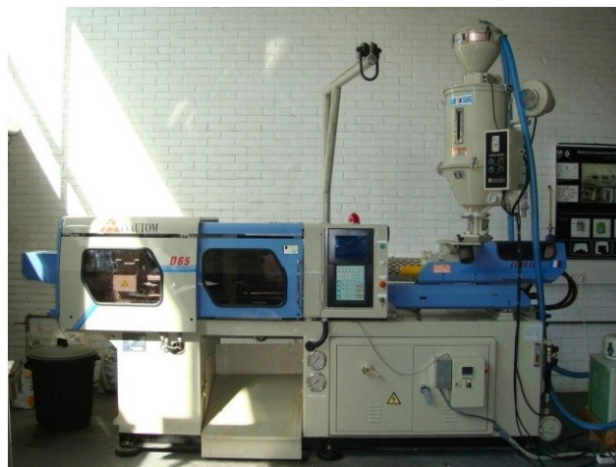


Figura 3.10: Máquina de moldação por injeção EURO INJ D065.

A ferramenta-molde onde são acoplados os inserts revestidos está ilustrada na Figura 3.11 (a) e tem as seguintes dimensões:  $46 \times 46 \times 5.50 \text{ mm}$ . A disposição dos inserts de silício (Si) encontra-se no esquema da Figura 3.11 (b).

A injeção do HDPE neste trabalho foi feita à temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e a uma pressão de 60 Bar. Na Tabela 3.5 estão as condições de processamento.

## 3.6 Caracterização das peças de plástico

As peças obtidas em HDPE foram submetidas a uma análise através do microscópio óptico convencional para o estudo da sua superfície.

No capítulo 4 serão aplicados os conceitos teóricos anteriormente abordados, na caracter-



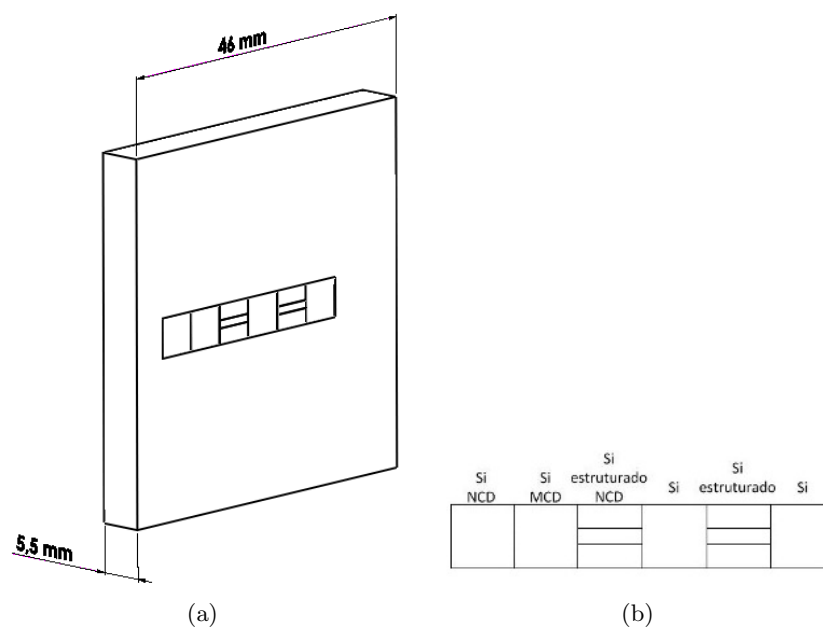


Figura 3.11: (a) Desenho da placa com os inserts; (b) Disposição dos inserts na ferramenta do molde.

Tabela 3.5: Condições do processo de injeção.

Parâmetros	Valor
Pressão de Injeção	60 bar
Temperatura de Injeção	200°C
Fecho do Molde	80 bar
Abertura do Molde	60 bar
Pressão de Carga	40 bar
Pressão de Ejeção	40 bar
Tempo de Injeção	10 seg
Tempo de Arrefecimento	40 seg

ização dos filmes de diamante microcristalino e nanocristalino obtidos experimentalmente nos substratos de silício e carboneto de silício.



## Capítulo 4

# Resultados e discussão dos filmes de diamante obtidos para inserts

Ao longo deste capítulo vão ser apresentados os resultados obtidos experimentalmente para dos diferentes filmes de diamante obtidos nos substratos de Si e SiC, bem como os principais resultados das análises efectuadas ao plástico injectado.

Para uma melhor compreensão das amostras utilizadas ao longo deste trabalho na tabela 4.1 está descrita cada amostra utilizada, bem como a função ou objectivo que vai desempenhar no presente trabalho.

Tabela 4.1: Especificação das amostras

Referências	Descrição	Objectivo/Função
MSi1	Si não estruturado	Caracterização do filme
	Revestimento em diamante microcristalino	Determinação do tamanho de grão
MSi2	Si não estruturado	Caracterização do filme
	Revestimento em diamante microcristalino	Determinação do tamanho de grão
MSi3	Si não estruturado	Caracterização do filme
	Revestimento em diamante microcristalino	Determinação do tamanho de grão Insero para micro-moldação de termoplásticos por injeção
MSi4	Si não estruturado	Caracterização do filme
	Revestimento em diamante microcristalino	Determinação do tamanho de grão
MSi5	Si não estruturado	Caracterização do filme
	Revestimento em diamante microcristalino	Determinação do tamanho de grão

*continua na próxima página*

Referências	Descrição	Objectivo/Função
MSiC	SiC não estruturado Revestimento em diamante	Caracterização do filme Determinação do tamanho de grão Estudo comparativo com os filmes de Si
ESi	Si estruturado Estrutura rasgo Vista de perfil da estrutura	Comparação entre SEM e MO <sup>1</sup>
ESiC1	SiC estruturado Estrutura círculos e elipses Vista de perfil da estrutura	Comparação entre SEM e MO
ESiC2	SiC estruturado Estrutura rasgos	Comparação entre SEM e MO
ESiC3	SiC estruturado Estrutura circunferência com diferentes diâmetros	Comparação entre SEM e MO
NESi	Si estruturado Revestimento em diamante nanocristalino	Caracterização do filme Determinação da espessura do filme Inserito para micro-moldação de termoplásticos por injeção
NSi	Si não estruturado Revestimento em diamante Condições de deposição iguais ao NESi	Caracterização do filme Inserito para micro-moldação de termoplásticos por injeção
NESiC1	SiC estruturado Revestimento em diamante nanocristalino Condições de deposição iguais ao NESi	Caracterização do filme Estudo comparativo entre os filmes Si Determinação da espessura do filme
NESiC2	SiC estruturado Revestimento em diamante nanocristalino Condições de deposição iguais ao NESi	Caracterização do filme Estudo comparativo entre filmes Si Determinação da espessura do filme
NESiC3	SiC estruturado Revestimento em diamante nanocristalino Condições de deposição iguais ao NESi	Caracterização do filme Estudo comparativo entre filmes Si Estudo comparativo entre filmes Si

*página final*<sup>1</sup>Microscópio Óptico

## 4.1 Condições de deposição para o crescimento de MCD em substratos de Si e SiC

Foram feitas várias deposições em diferentes condições de crescimento em substrato de silício e carboneto de silício, que posteriormente foram analisadas. Na tabela 4.2 estão as condições de deposição para as amostras de Si (MSi1, MSi2, MSi3, MSi4, MSi5). Estas foram revestidas no reactor “Criolab CVD20.1”. A tabela 4.2 apresenta também as condições para uma amostra de SiC (MSiC), revestida no reactor HFCVD 40.1.

Tabela 4.2: Condições de deposição por HFCVD.

Parâmetros	MSi1	MSi2	MSi3	MSi4	MSi5	MSiC
Fluxo de $CH_4$ (sccm)	2	2	2	2	2	2
Fluxo de $H_2$ (sccm)	100	100	200	100	100	200
Pressão (torr)	30	30	30	30	30	30
Temperatura no substrato (°C)	433	436	511	664	630	511
Temperatura de filamento (°C)	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Intensidade de corrente filamento (A)	-	-	-	-	-	31,5
Tensão filamentos (V)	-	-	-	-	-	15,2
Distância entre filamento e substrato (mm)	6	6	4	4	4	4
Tempo de deposição (h)	1	1	2	3	3	2

A temperatura de substrato apresenta valores baixos, pois são as temperaturas obtidas na vizinhança entre o substrato e os filamentos, não a temperatura a que o substrato se encontra na realidade.

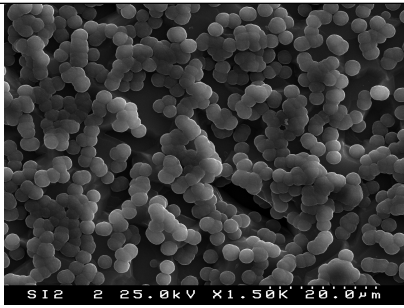
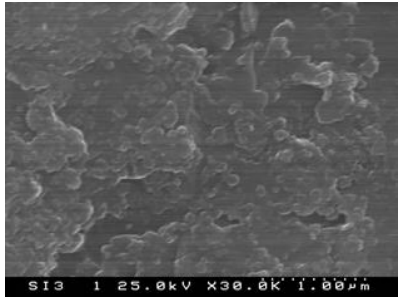
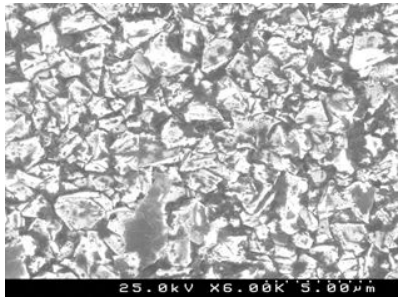
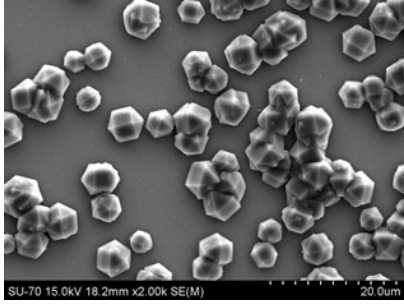
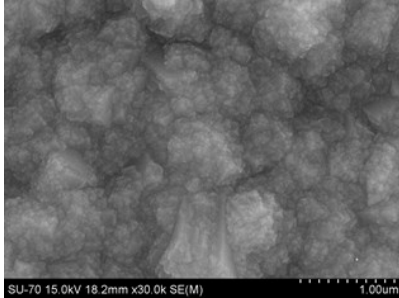
A diferença está no *seeding* feito antes da deposição. As amostras MSi1 e MSi2, tiveram como pré-tratamento pó de diamante, que foi “riscado” na sua superfície. Para a amostra MSi4 o processo de *seeding* foi feito numa solução de pó de diamante suspenso em água e para as amostras MSi3 e MSi5 foi em pó de diamante suspenso em etanol.

Para as amostras MSi3 MSiC o processo de *seeding* consistiu num banho de ultra-sons numa solução de 0.2 gr de pó de diamante misturado em 20 ml de metanol, durante um período de 2 horas.

### 4.1.1 Resultados obtidos

Para a análise morfológica e caracterização dos filmes obtidos, utilizou-se o sistema SEM e o sistema de espectroscopia Raman, respectivamente. O método de difracção de raios-X foi só utilizado em duas amostras MSi3 e MSiC.

A figura 4.1 apresenta as imagens obtidas em SEM e o tamanho de grão dos filmes, respectivamente, de modo a analisar a sua morfologia.

Amostras	SEM	Tamanho de grão (média)
MSi1		$\approx 3 \mu m$
MSi2		$<100 \text{ nm}$
MSi3		$\approx 1 \mu m$
MSi4		$\approx 5 \mu m$
MSi5		$<100 \text{ nm}$

*continua na próxima página*

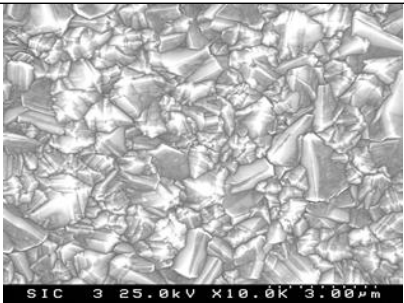
Amostras	SEM	Tamanho de grão (média)
MSiC		$\approx 1 \mu m$

Figura 4.1: Micrografias SEM das superfícies das amostras após revestimentos.

Analizando as imagens obtidas pode-se ter uma ideia de quais poderão ser as condições “ideais” para o crescimento de filmes de diamante. Nestas primeiras amostras, o que varia nas condições de deposição é o tempo de deposição e a temperatura do substrato. Assim para as amostras (MSi1, MSi3 e MSi4) os filme de diamante são homogeneamente não fechados, isto é, apresenta uma distribuição de cristais homogêneos, contudo não é um filme coalescente. Na amostra MSi4 estão presentes cristais bem definidos. A amostra MSi5 apresenta um filme fechado. Uma das razões para os filmes não estarem totalmente fechados, pode estar relacionado com uma temperatura de substrato baixa.

Foi também estimado o tamanho de grão médio de cada filme de diamante este encontra-se entre  $<0.1$  e  $5 \mu m$ , este tamanho varia devido ao tempo de deposição que cada amostra esteve sujeita.

Também foi analisado os resultados da espectroscopia de Raman que como já foi referido é uma técnica de caracterização não destrutiva. Na figura 4.2 está representado o gráfico do espectro de Raman para a amostra MSi1, deste foram retirados os dados mais importantes para análise que se apresenta na tabela 4.4. Fazendo uma análise dos valores obtidos para as frequências de Raman e consultando a tabela 3.2 [29] obtém-se a fonte de dispersão correspondente à frequência de Raman em questão. Assim está-se na presença de diamante nanocristalino ( $\approx 1186 \text{ cm}^{-1}$ ), diamante natural ( $\approx 1334 \text{ cm}^{-1}$ ), grupo anti-fase  $CH_3$  vibrações de deformação ( $\approx 1376 \text{ cm}^{-1}$ ) e grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural) ( $\approx 1573 \text{ cm}^{-1}$ ).

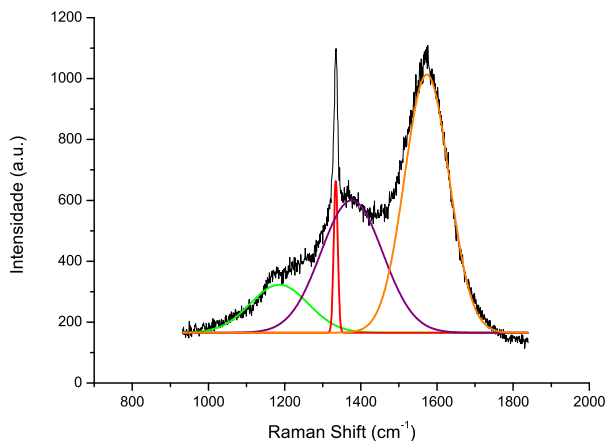


Figura 4.2: Espectro de Raman e desconvolução para amostra MSi1.

Tabela 4.4: Dados correspondentes ao espectro de Raman da amostra MSi1.

Picos	Área	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	Origem da dispersão	Intensidade	COD
1	30058,1	1185,8	Trans-poliacetileno	157,5	0,99
2	6649,8	1334,2	Diamante natural	499,1	
3	88366,7	1376,3	Grupo anti-fase $CH_3$ vibrações de deformação	434,9	
4	123919,9	1573,4	Grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural)	847,9	

Com os dados relativos à área de cada pico presentes na tabela 4.4 pode avaliar-se a presença de fases não-diamante através da expressão da equação 3.1 apresentada no capítulo 3 deste documento. Logo, para a amostra MSi1 a proporção de diamante presente ( $C_d$ ) é de 15 %.

Outro factor a avaliar para se estabelecer a qualidade do diamante é o factor de qualidade pela expressão 3.3, que aplicada à amostra MSi1 apresenta um valor de 15.7 %.

Analizando o espectro de Raman da amostra MSi2, que está representado na figura 4.3, e usando o mesmo princípio de análise da amostra MSi1, obtém-se o espectro de Raman da amostra referida estão resumidos na tabela 4.5. Logo, neste filme está-se na presença de diamante nanocristalino ( $\approx 1176\text{ cm}^{-1}$ ), diamante natural ( $\approx 1334\text{ cm}^{-1}$ ), grupo anti-fase  $CH_3$  vibrações de deformação ( $\approx 1377\text{ cm}^{-1}$ ) e grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural) ( $\approx 1575\text{ cm}^{-1}$ ).

Para amostra MSi2 a proporção de diamante ( $C_{dMSi2}$ ) presente é de 7.4 %.

Comparando com a primeira amostra esta apresenta mais fases não-diamante.

O factor de qualidade ( $Q_{MSi2}$ ) do filme de diamante para amostra MSi2 é de 11.9%, uma per-



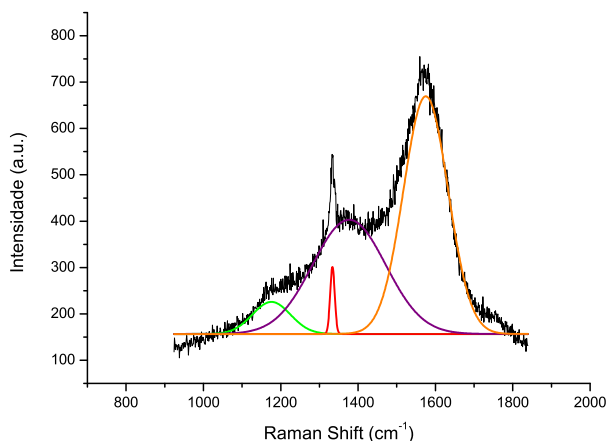


Figura 4.3: Espectro de Raman e deconvolução para amostra MSi2.

Tabela 4.5: Dados correspondentes ao espectro de Raman da amostra MSi2.

Picos	Área	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	Origem da dispersão	Intensidade	COD
1	8528,7	1175,8	Trans-poliacetileno	69,2	
2	2126,7	1333,7	Diamante natural	144,7	
3	80181,4	1376,8	Grupo anti-fase $CH_3$ vibrações de deformação	530	0,98
4	74148,8	1575,1	Grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural)	512,8	

centagem mais baixa, que se deve, porventura, ao facto do filme não se encontrar homogêneo e os grãos de diamante não se encontrarem bem definidos.

Para a amostra MSi3 o espectro de Raman obtido é apresentado na figura 4.4, e os dados mais importantes relativos a esse espectro encontram-se na tabela 4.6. Mais uma vez, analisando o espectro obtido e tendo como referência a tabela 3.2 que dá as correlações mais importantes entre as frequências de Raman e as respectivas fases de carbono, pode então concluir-se que neste filme estão presentes diamante policristalino ( $\approx 1333\text{ cm}^{-1}$ ) e grafite cristalina e cristalina hexagonal ( $\approx 1581\text{ cm}^{-1}$ ).

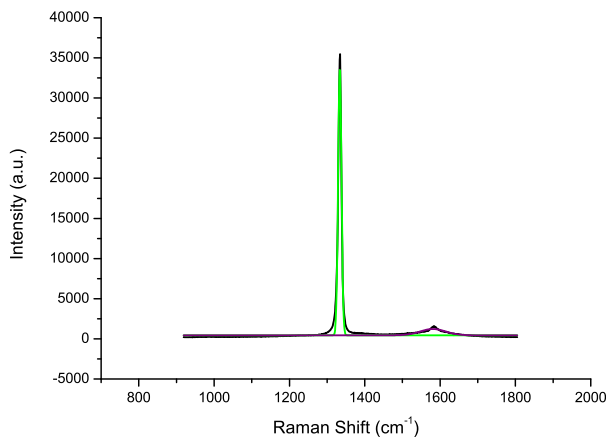


Figura 4.4: Espectro de Raman e deconvolução da amostra MSi3.

Tabela 4.6: Dados relativos ao espectro de Raman da amostra MSi3.

Pico	Área	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	Origem da dispersão	Intensidade	COD
1	375745,1	1333,7	Diamante policristalino	33247,2	0,99
2	65804,3	1581,0	Grafite (cristalina e cristalina hexagonal)	782,9	

Com os valores obtidos para a intensidade de cada pico no espectro (tabela 4.6) pode calcular-se o factor de qualidade do filme (equação 3.3) da amostra MSi3, 97.7%.

Em relação à presença de fases não-diamante, esta é obtida como já referido, pelo cálculo da proporção de diamante (equação 3.1), obtendo-se um  $C_{d_{MSi3}}$  de 0.85, isto é, as fases não-diamante são só de 0.15.

Esta amostra também foi sujeita à técnica de caracterização por difracção de raio-X. Onde foram identificados os elementos constituintes do filme em questão.

Na figura 4.5 apresenta-se o gráfico dos elementos presentes no filme correspondente à amostra NSi3.

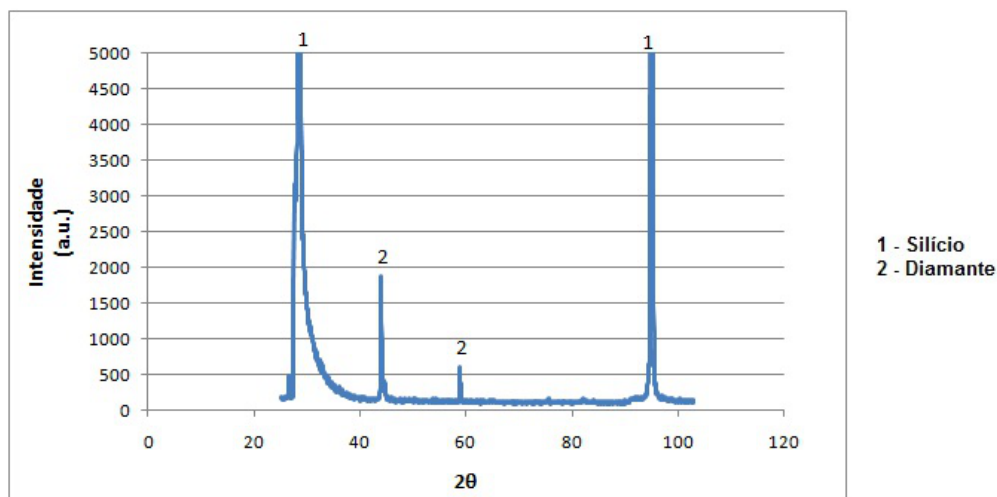


Figura 4.5: Gráfico de difração de raio-X da amostra MSi3.

Os elementos presentes no filme de diamante microcristalino da amostra MSi3 são o silício e o diamante (este com menor intensidade). Como apresenta bandas estreitas pode concluir-se que se está na presença de um filme cristalino.

Para as amostras MSi4, MSi5 e MSiC não foram efectuadas as espectroscopia Raman. A amostra MSiC foi sujeita a uma análise pelo método de difracção de raios-x, onde foram identificados os elementos e compostos presentes no filme de diamante obtido. A figura 4.6 mostra o gráfico correspondente a amostras MSiC.

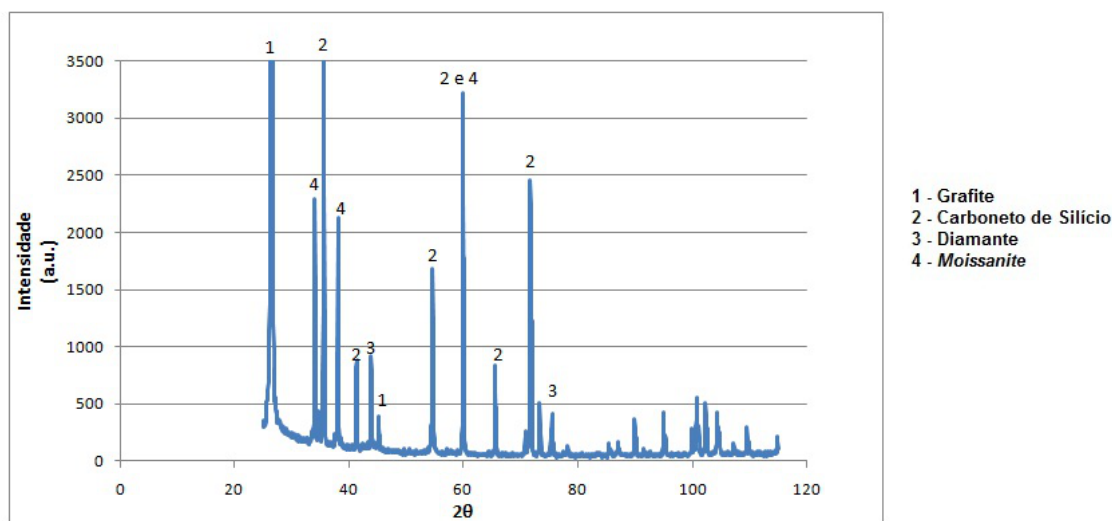


Figura 4.6: Gráfico de difração de raio-x da amostra MSiC.

Neste filme estão presentes os seguintes sólidos cristalinos: grafite, diamante, SiC e um com-

posto designado por *Moissanite*.

Como se verifica no gráfico as bandas de cada pico são estreitas, estando na presença de um filme cristalino.

## 4.2 Caracterização do Si e SiC estruturado

Para uma melhor compreensão das estruturas feitas nas amostras serão apresentados desenhos técnicos das estruturas obtidas nas amostras de Si e SiC, de modo a conseguir obter uma melhor caracterização de cada uma.

Na figura 4.7 está representado a perspectiva isométrica da amostra de Si estruturado, bem como o pormenor do estruturado em corte da mesma. Nesta amostras foram feitos dois rasgos.

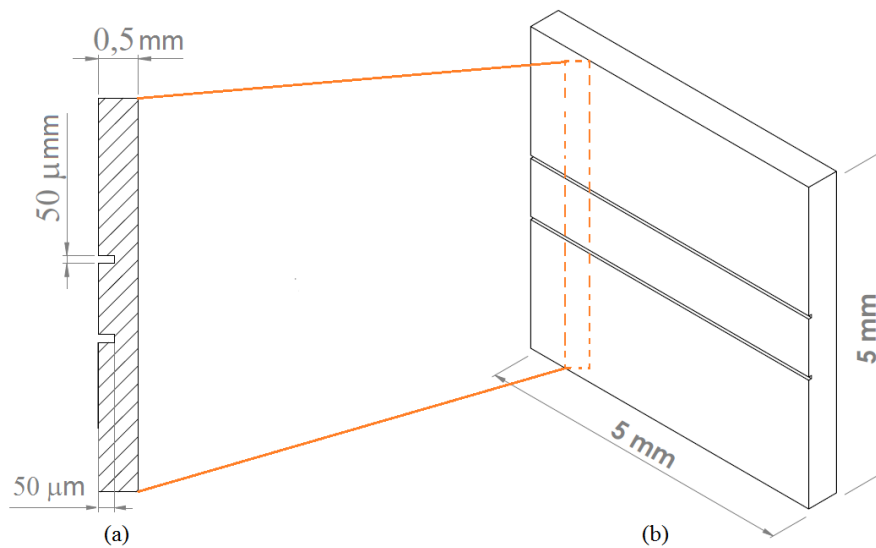


Figura 4.7: Esquema da amostras ESi (a) Vista em corte; (b) Perspectiva Isométrica.

As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam as perspectivas isométricas para as amostras de SiC e secções com pormenor das estruturas obtidas.

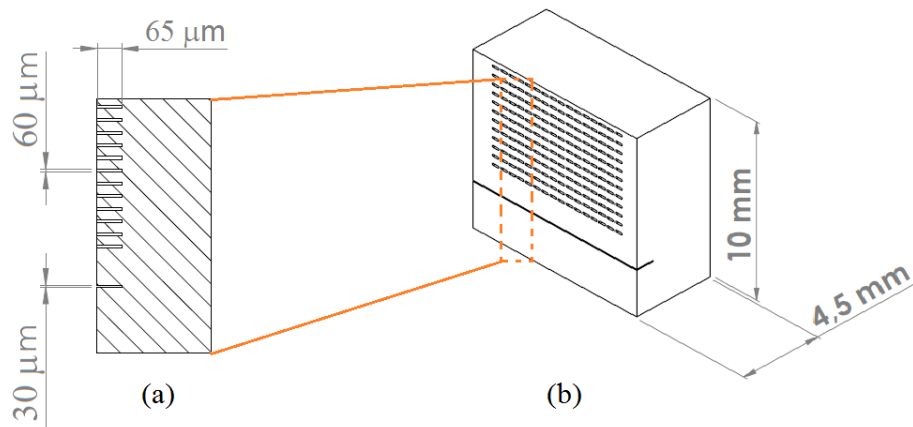


Figura 4.8: Esquema da amostras ESiC1 (a) Vista em corte; (b) Perspectiva isométrica.

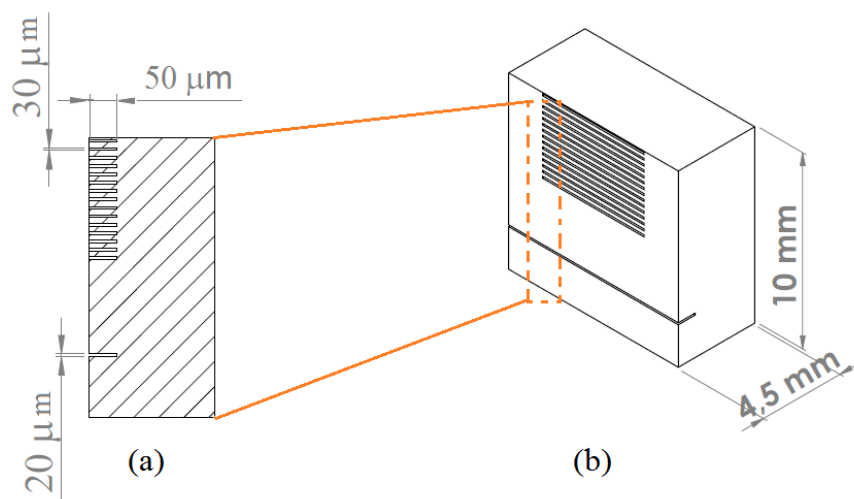


Figura 4.9: Esquema da amostras ESiC2 (a) Vista em corte; (b) Perspectiva isométrica

As amostras de SiC aqui representadas todas elas tem uma estruturação distinta. A figura 4.8 apresenta uma configuração com um rasgo e um conjunto de furos em forma de elipse; a amostra presente na figura 4.9 apresenta um conjunto de rasgos com largura semelhante e profundidade e por último a amostra da figura 4.10 apresenta um conjunto de círculos de diâmetros diferentes.

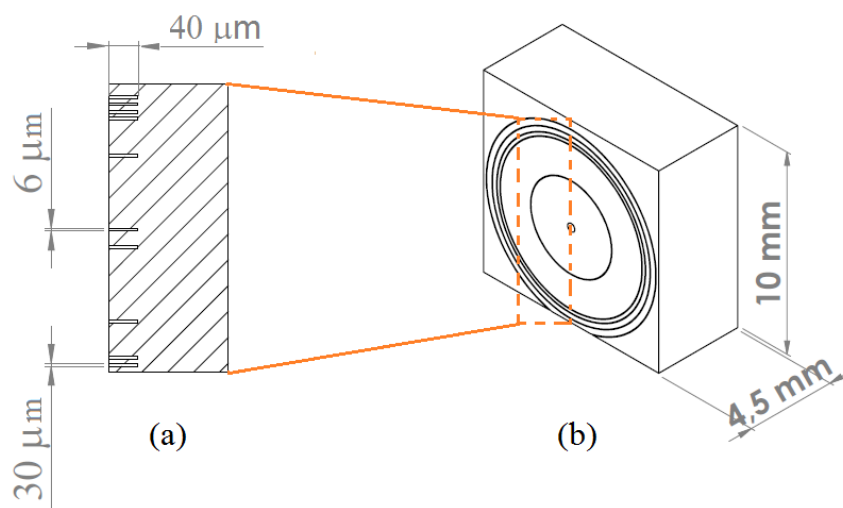


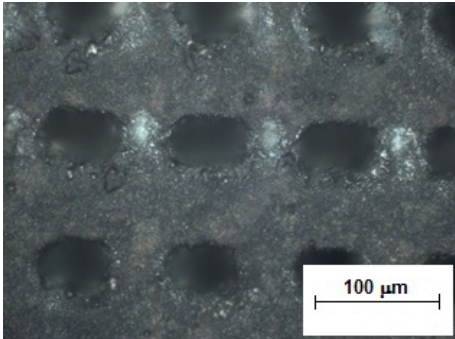
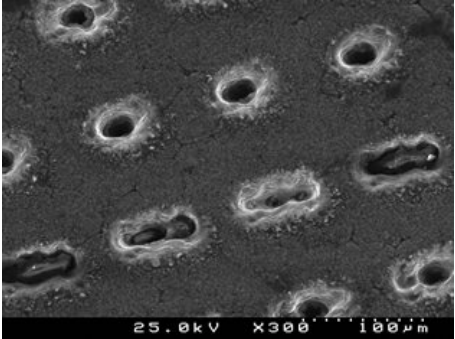
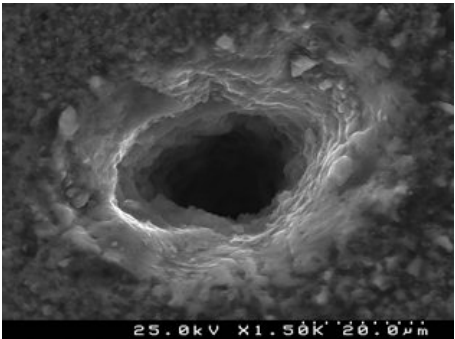
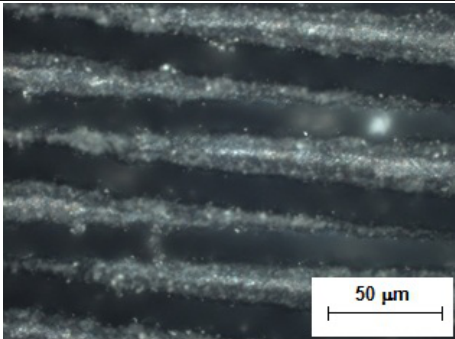
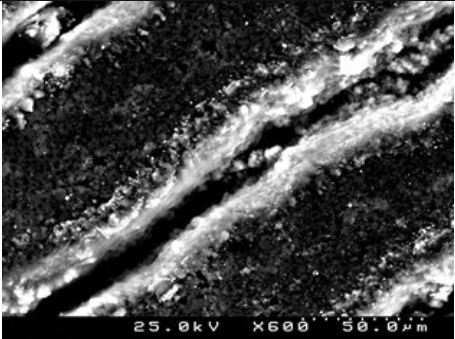
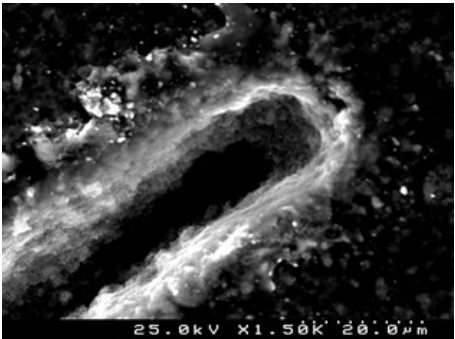
Figura 4.10: Esquema das amostras ESiC3 (a) Vista em corte; (b) Perspectiva isométrica

#### 4.2.1 Análise microscópica das amostras Si e SiC estruturadas

Para caracterizar as amostras recorreu-se à técnica de caracterização por microscopia electrónica e óptica. Foram obtidas imagens da superfície das amostras e das secções transversais.

Na figura 4.11 estão as imagens obtidas para a superfície de cada amostra, quer as imagens obtidas no microscópio óptico quer as imagens obtidas em SEM.

Amostras	Microscópio Óptico	SEM
ESi		

Amostras	Microscópio Óptico	SEM
ESiC1		
		
ESiC2		
		



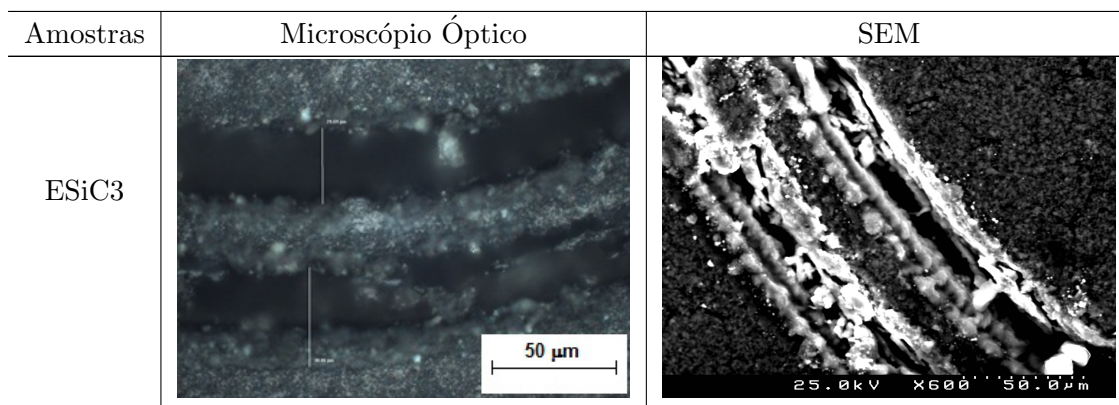
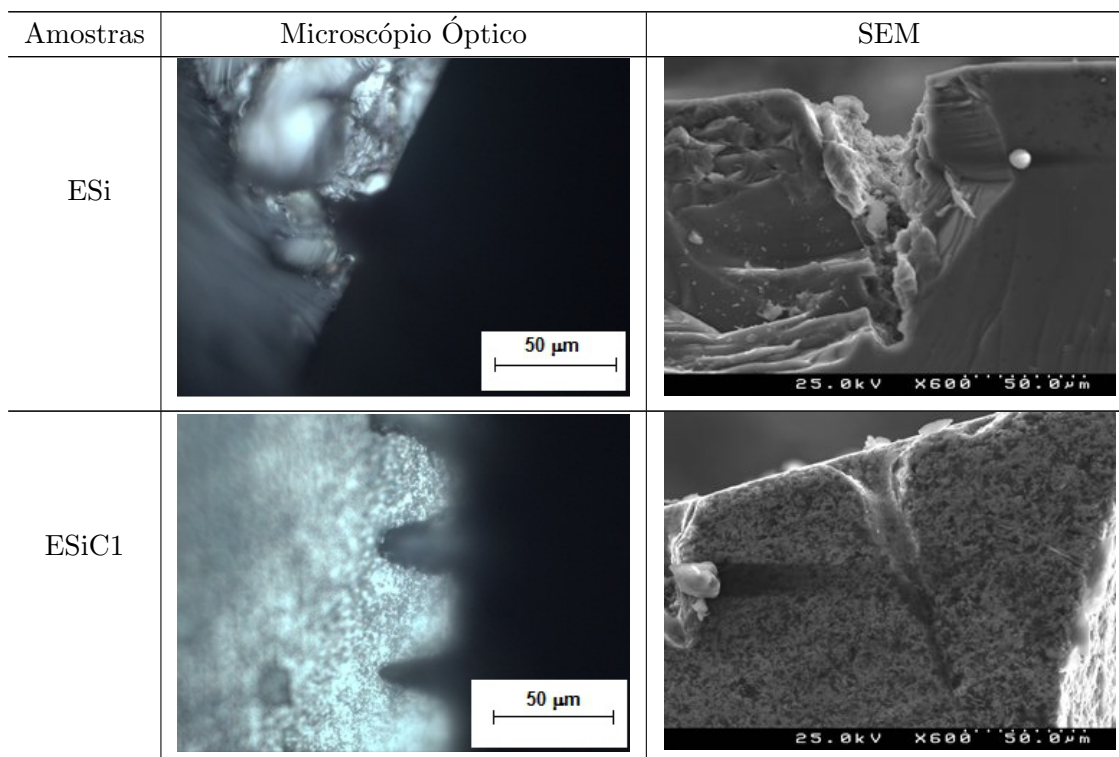


Figura 4.11: Imagens obtidas para as superfícies das amostras.

Pelas imagens obtidas pode-se observar que os rasgos não são uniformes, apresentando valores para a largura variáveis na mesma amostra, por exemplo a amostra ESiC2 apresenta valores variáveis entre, 38 a 42  $mm$ , a superfície apresenta detritos devido às diferentes fases do processo de laser descritas anteriormente. A “olho nu” a amostra parece uniforme e com a superfície lisa como mostram os desenhos técnicos.

Na figura 4.12 estão as imagens obtidas para as seções transversais das respectivas amostras.





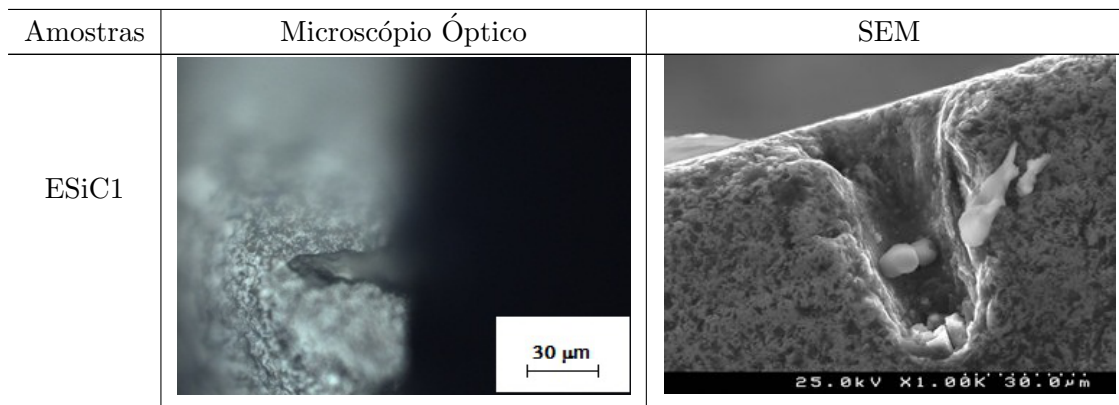


Figura 4.12: Imagens obtidas para as secções transversais das amostras.

As imagens obtidas para as secções transversais têm um perfil em forma de “V”, não em forma de rectângulo e apresentado nos desenhos técnicos das amostras. A amostra ESi1 tem de profundidade de perfuração aproximadamente  $21 \mu m$  e de largura aproximadamente  $30 \mu m$ ; a amostra ESiC1 apresenta valores variáveis para a largura de  $40$  a  $50 \mu m$  e para a profundidade de perfuração de  $64$  a  $70 \mu m$ .

### 4.3 Condições de deposição para substrato de Si estruturado

Numa primeira etapa, as amostras a utilizar para deposição passaram pelo processo de *seeding*. Este consistiu na colocação das amostras de silício em banho de ultra-sons numa solução de  $0.2 \text{ gr}$  de pó de diamante misturado em  $20 \text{ ml}$  de metanol, durante um período de 4 horas.

Na tabela 4.12 estão discriminadas as condições de deposição para o crescimento de nanodiamante nos substratos de silício, foram utilizados dois filamento de tântalo (Ta) com diâmetro de  $0.4 \text{ mm}$ , o reactor utilizado para estas deposições foi o reactor HFCVD 40.1. Para o crescimento de diamante nanocristalino é necessário usar mais um precursor, o árgon em maior percentagem relativamente à percentagem de hidrogénio e de metano, já utilizados no crescimento de diamante microcristalino.

Tabela 4.9: Condições de deposição para substrato de silício.

Parâmetros	
Fluxo de $H_2$ (sccm)	36
Fluxo de $CH_4$ (sccm)	1,6
Fluxo de Ar (sccm)	162
Pressão (torr)	30
Temperatura de substrato (°C)	368
Intensidade de corrente filamentos (A)	24,8
Tensão filamento(V)	11,6
Distância entre o filamento e substrato (mm)	4
Tempo de deposição (h)	3

### 4.3.1 Resultados Obtidos

Para caracterizar os filmes de nanodiamante obtidos, utilizaram-se três das técnicas de caracterização: SEM, espectroscopia Raman, e difracção de raios-X.

Na figura 4.13 estão as imagens obtidas pelo SEM, para poder fazer uma avaliação à sua morfologia. A figura 4.13 (a) apresenta amostra NESi sem revestimento, a figura 4.13 (b) apresenta amostra NESi com revestimento, a figura 4.13 (c) apresenta a superfície de silício onde o filme não está completamente fechado, a figura 4.13 (d) mostra uma parte do filme que cresceu na parte estruturada do silício onde o filme é mais fechado comparando com a figura 4.13 (b) e na figura 4.13 (e) o filme de diamante é fechado, logo mais homogêneo.

Para as amostras anteriores também foram obtidos os espectros de Raman, para uma melhor análise da qualidade e quantidade das fases diamantes presentes em cada amostra.

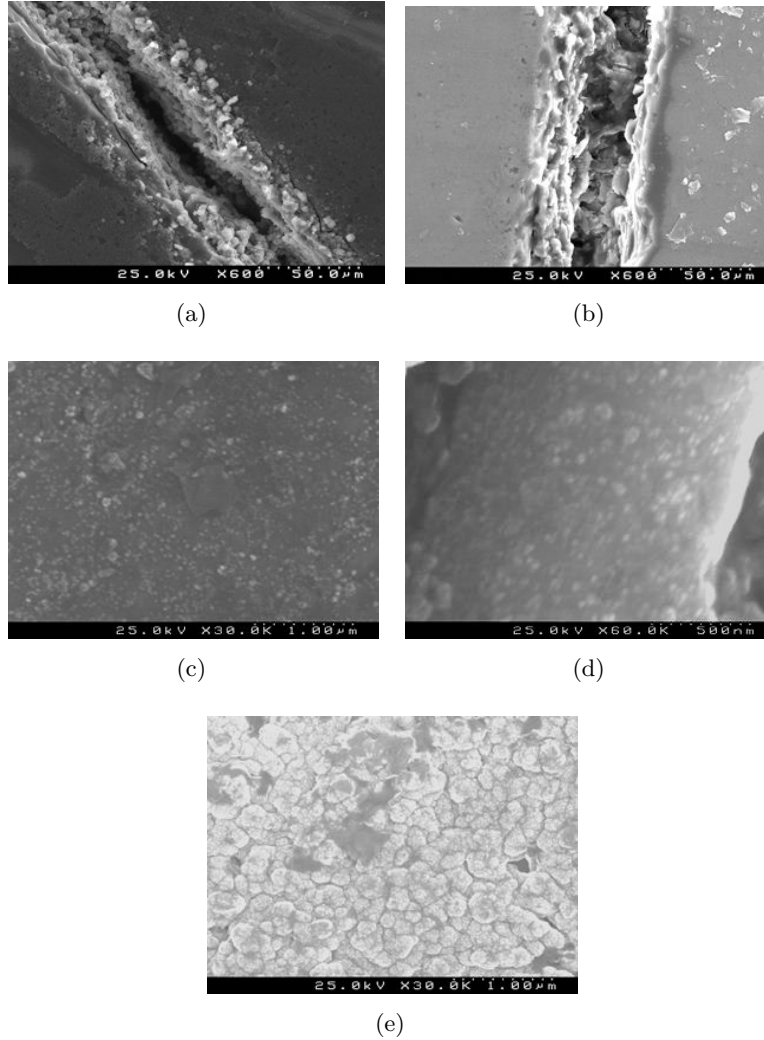


Figura 4.13: (a) Amostra NESi sem revestimento; (b) amostra NESi com revestimento; Filme de diamante nanocristalino: (c) na superfície do Si estruturado (Amostra NESi); (d) na zona estruturada do Si; (e) no Si não estruturado (Amostra NSi).

Para a amostra NESi o espectro de Raman está representado na figura 4.14 e na tabela 4.10 estão os dados relativos ao espectro obtido para a amostra em questão. Pela análise dos espectros e recorrendo à tabela 3.2 pode-se fazer uma análise do filme sabendo que fases de carbono estão presentes na amostra referida. Assim, tem-se nestes filme a presença de diamante ( $\approx 1332 \text{ cm}^{-1}$ ), grafite desordenada ( $\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$ ), grafite (cristalina e cristalina hexagonal) ( $\approx 1584 \text{ cm}^{-1}$ ) e o pico de valor  $\approx 983 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao pico de segunda ordem do substrato de Si [57].

A qualidade do diamante é dada pelo factor de qualidade  $Q$ , para o cálculo foi usado a equação 3.3 do capítulo 3, usando as intensidades da tabela 4.10 obteve-se uma factor de qualidade

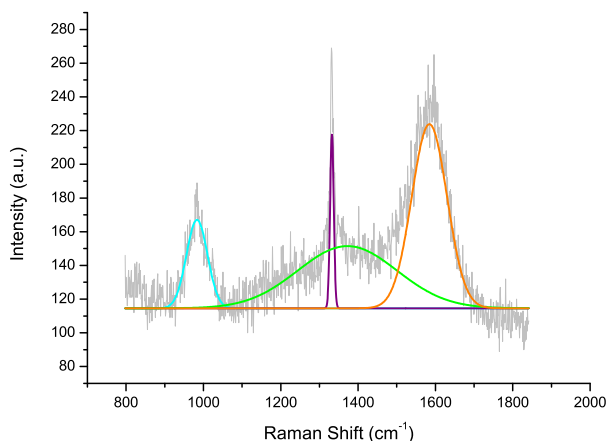


Figura 4.14: Espectro de Raman e deconvolução da amostra NESi.

Tabela 4.10: Dados relativos ao espectro de Raman da amostra NESi.

Pico	Área	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	Origem da dispersão	Intensidade	COD
1	3573,31	983,37	Pico de segunda ordem do substrato de Si	52,48	0,92
2	12226,34	1332,37	Diamante	103,17	
3	11874,08	1372,27	Grafite desordenada	36,90	
4	12487,12	1584,42	Grafite (cristalina e cristalina hexagonal)	109,23	

de 48.57 %.

Através da área de cada pico do espectro de Raman é possível avaliar a presença de fases não-diamante no filme recorrendo à expressão 3.1, logo a proporção de diamante ( $C_{d_{NESi}}$ ) nesta amostra é de 0.30.

Esta amostra também foi caracterizada pela difração de raios-X, tendo sido obtido o gráfico da figura 4.15.

Pela análise do gráfico, identificam-se 2 compostos presentes no filme, sendo eles: o silício e o diamante. É um filme cristalino pois as bandas relativas aos picos dos elementos são estreitas.

O espectro de Raman corresponde à amostra NSi é apresentado na figura 4.16. Na tabela 4.11 estão descritos os dados mais importantes relativos ao espectro de Raman da amostra NSi. Consultando a tabela 3.2 tendo em consideração os valores do desvio de Raman obtidos para o espectro, podem-se identificar as fases de carbono presentes no filme da amostra, assim sendo têm-se diamante nanocristalino ( $\approx 1174\text{ cm}^{-1}$ ), diamante policristalino ( $\approx 1333\text{ cm}^{-1}$ ), grupo anti-fase  $CH_3$  e  $CH_4$  vibrações de deformação ( $\approx 1400\text{ cm}^{-1}$ ) e grafite ( $\approx 1587\text{ cm}^{-1}$ ).

A qualidade do diamante é obtida pela expressão 3.3, onde o factor de qualidade ( $Q_{NSi}$ ) é de

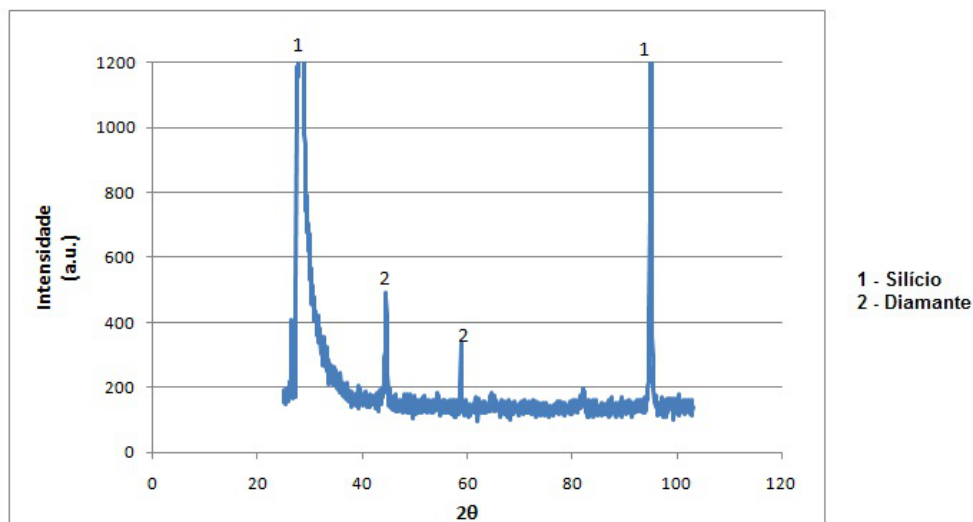


Figura 4.15: Gráfico de difração de raio-X da amostra NESi.

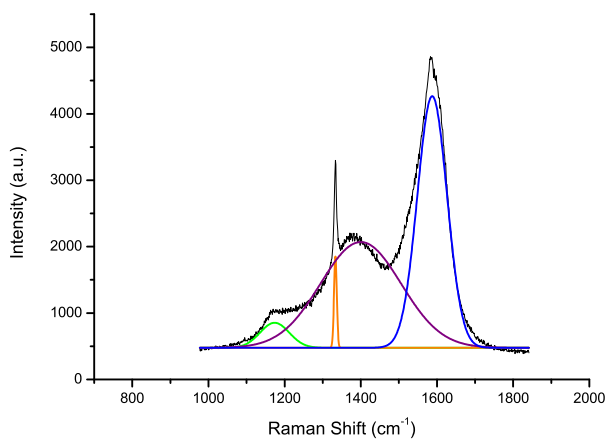


Figura 4.16: Espectro de Raman e deconvolução para amostra NSi.

Tabela 4.11: Dados relativos ao espectro de Raman da amostra NSi.

Pico	Área	Raman Shift ( $cm^{-1}$ )	Origem da dispersão	Intensidade	COD
1	36270,9	1173,7	Trans-poliacetileno	377,2	0,99
2	12660,5	1333,3	Diamante policristalino	1377,0	
3	422513,9	1399,9	Grupo anti-fase $CH_3$ e $CH_4$	1592,5	
4	370032,9	1587,5	Grafite	3789,5	

26.65 %. Calculando a proporção de diamante ( $C_{d_{NSi}}$ ) através da expressão 3.1 presente na amostra esta é de 0.058.

Na amostra NSi também foi aplicada a técnica de caracterização de difração de raio-X.

Obteve-se o gráfico de difracção de raios-X, é apresentado na figura 4.17,

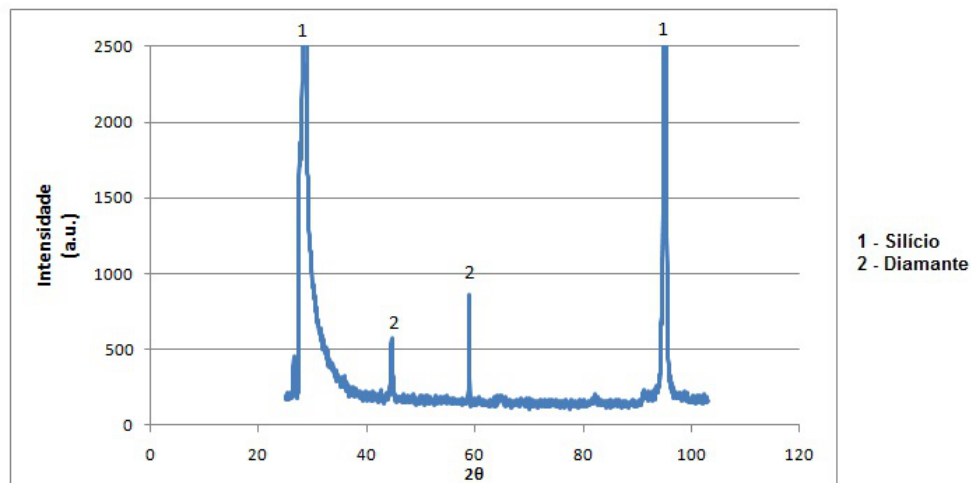


Figura 4.17: Gráfico de difracção de raio-X da amostra NSi.

O filme de diamante da amostra NSi apresenta os mesmos sólidos cristalinos da amostra NESi, silício e diamante, sendo este último elemento mais predominante na amostra NESi.

Pode-se concluir que dos 2 filmes de diamante obtidos em substrato de Si, o que apresenta o melhor filme, isto é, o filme mais fechado e homogêneo, é o da amostra NSi.

Para as amostras de diamante nanocristalino e NESi e NSi e para amostras de diamante microcristalino MSi3 foram feitas medições da rugosidade na superfície de cada amostra, a figura 4.18 mostra o gráfico obtido com a respectiva análise de incerteza.

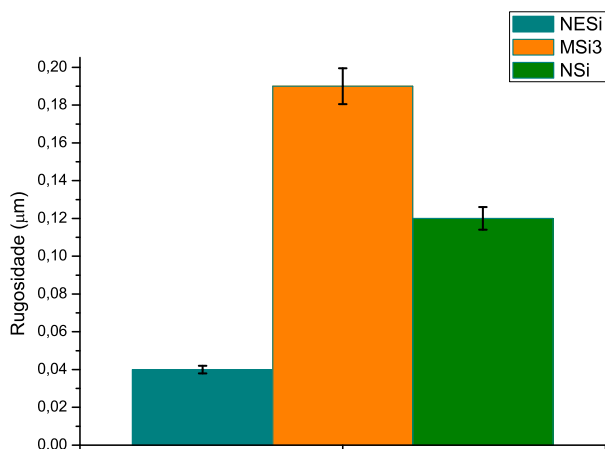


Figura 4.18: Gráfico da rugosidade das superfícies das amostras.

Os valores obtidos para as rugosidades de cada amostra foi de  $0,04 \mu m$ ,  $0,19 \mu m$  e  $0,12 \mu m$ , para as amostras NESi, MSi3 e Nsi, logo as amostras que contêm filmes de diamante nanocristal-

ino (NESi e NSi) são as que têm a superfície menos rugosa. Isto deve-se ao facto destas apresentarem tamanhos de grão mais pequenos.

#### 4.4 Condições de deposição para substrato de SiC estruturado

Assim como se procedeu para as amostras Si, as de SiC também foram sujeitas ao mesmo processo de *seeding*, diferenciando no tempo de *seeding*, sendo este de 2 horas, pois o crescimento de diamante em substrato de silício é mais fácil devido a este ter na sua composição carbono.

As condições de deposição para o substrato de SiC (NESiC1, NESiC2 e NESiC3) para o crescimento de nanodiamante foram as mesmas que para o substrato de Si, apresentadas na tabela 4.12, para poder ter um termo de comparação no crescimento do nanodiamante em substratos diferentes, mas para as mesmas condições de crescimento.

Tabela 4.12: Condições de deposição para substrato de silício.

Parâmetros	
Fluxo de $H_2$ (sccm)	36
Fluxo de $CH_4$ (sccm)	1,6
Fluxo de Ar (sccm)	162
Pressão (Torr)	30
Temperatura (°C)	368
Intensidade de corrente filamento (A)	24,8
Tensão filamento(V)	11.6
Distância entre o filamento e substrato (mm)	4
Tempo de deposição (h)	3

##### 4.4.1 Resultados Obtidos

Para caracterização dos filmes de nanodiamante obtidos e para se ter um termo de comparação com os filmes obtidos em substrato de silício, estas foram também sujeitas às técnicas de caracterização de SEM, espectroscopia de Raman e difracção em raio-X.

Como anteriormente, primeiro foram obtidas as imagens SEM para análise da sua morfologia e que se apresenta na figura 4.19.

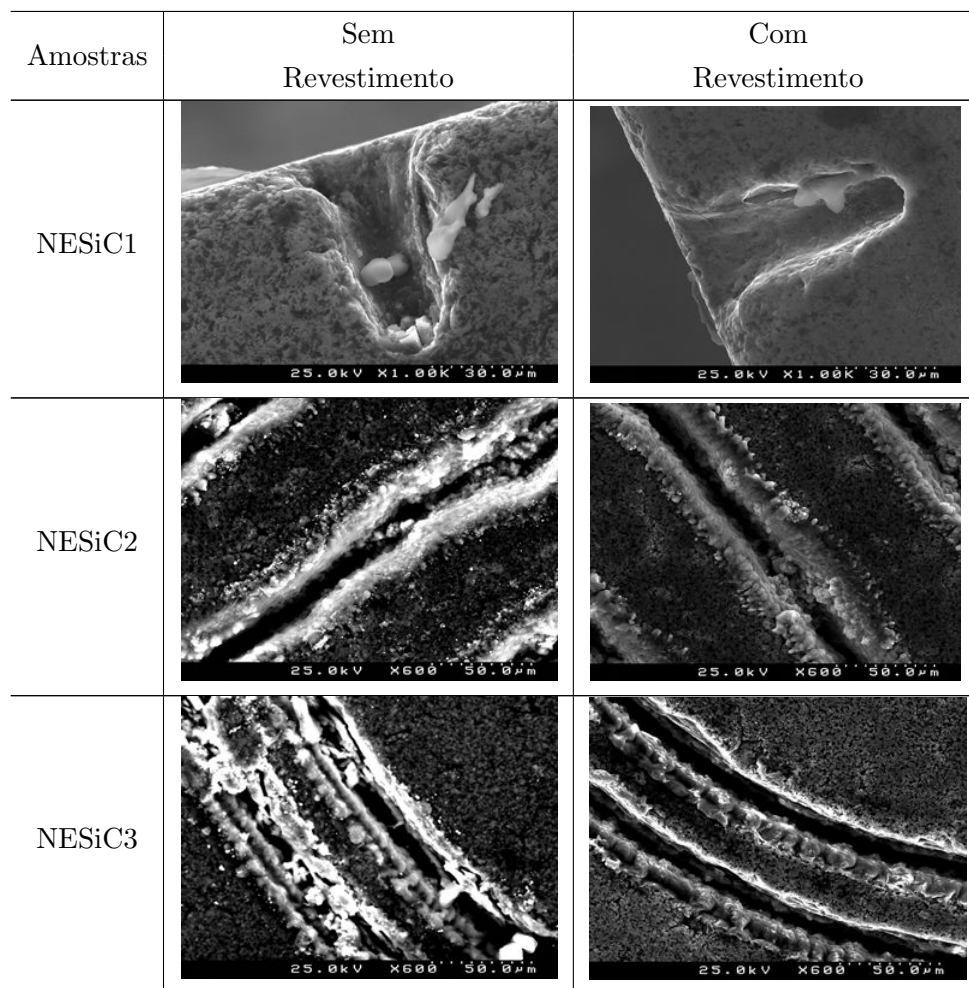


Figura 4.19: Filme de diamante nas amostras de SiC, pormenores do estruturado.

Na Figura 4.20 estão as restantes imagens obtidas em SEM para a amostra NESiC1 em secção transversal e para a superfície da amostra NESiC2, para se poder, deste modo, fazer uma análise da morfologia do filme de nanodiamante mais completa.

Pelas imagens, verifica-se que o filme teve um crescimento mais homogêneo na zona estruturada das amostras como mostra Figura 4.20 (b); (d) e (e), em relação à superfície.



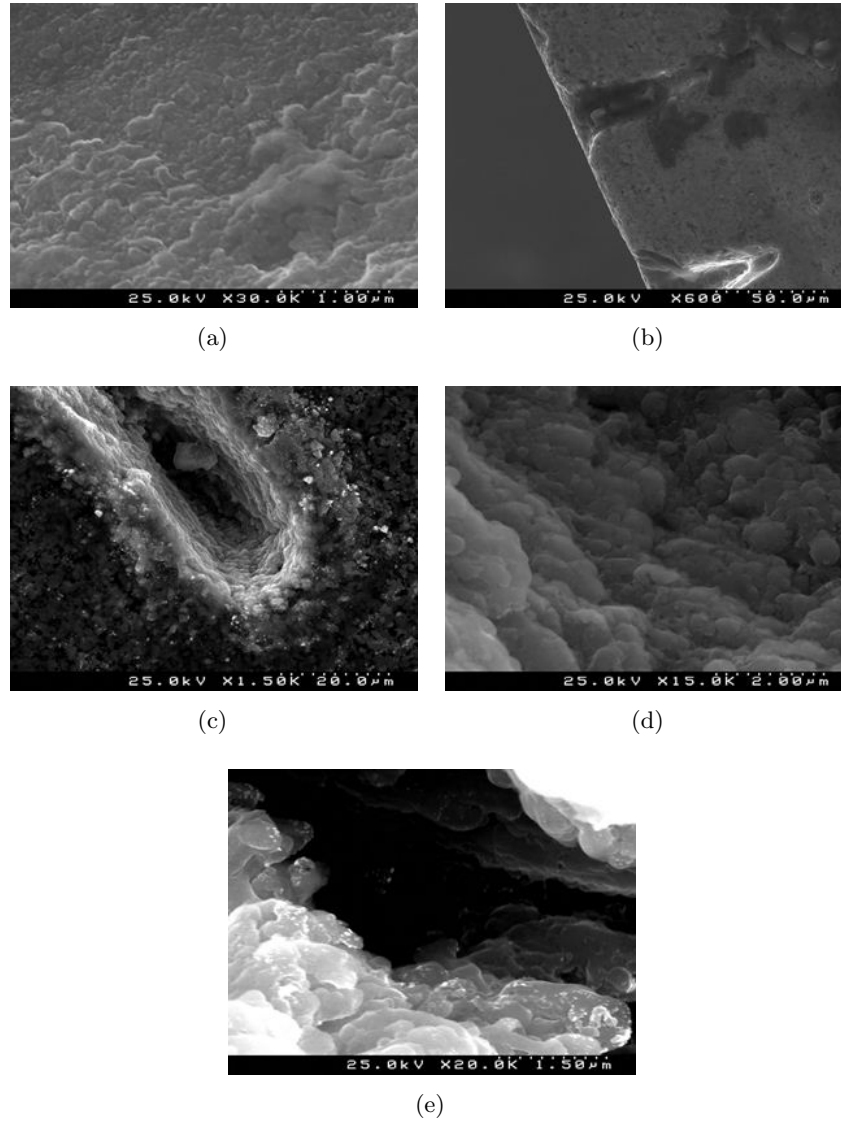


Figura 4.20: Imagens SEM para amostra NESiC1:(a) *cross section* e (b) interior do estruturado; Amostra NESiC2: (c) superfície da amostra e (d) interior do estruturado; (e) amostra NESiC3 interior do estruturado.

Recorreu-se à técnica de caracterização por espectroscopia Raman para a amostra NESiC3. A figura 4.21 apresenta-se o espectro de Raman obtido e a tabela 4.14 os dados relativos ao referido espectro. Analisando os espectros, obtidos e consultando a tabela 3.2 de correlações entre as frequências de Raman e as fases de carbono, pode-se afirmar que neste filme se está na presença de diamante ( $\approx 1332 \text{ cm}^{-1}$ ), grupo anti-fase  $CH_3$  ( $\approx 1412 \text{ cm}^{-1}$ ), carbono amorfo ou DLC ( $\approx 1530 \text{ cm}^{-1}$ ), grafite microcristalina também conhecida pela Banda D ( $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). O espectro de Raman da figura 4.21 apresentava um pico ( $\approx 970 \text{ cm}^{-1}$ ). Pela tabela 3.2 verificou-se que esse valor não se encontra definido, pois corresponde ao pico

característico do fonão óptico longitudinal (LO) que tem como valor de referência  $972\text{ cm}^{-1}$ , isto corresponde a uma das várias faces\orientações do SiC [58; 59], para o caso em estudo esse pico não é relevante.

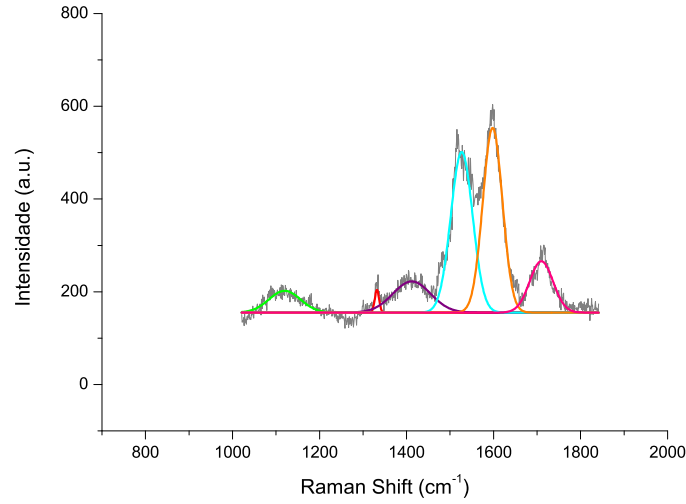


Figura 4.21: Espectro de Raman e deconvolução da amostra NESiC3.

Tabela 4.14: Dados relativos ao espectro obtido para amostra NESiC3.

Pico	Área	Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Origem da dispersão	Intensidade	COD
1	42450,1	1119,9	Trans-poliacetileno	46,8	0,98
2	609,6	1331,9	Diamante	48,7	
3	7283,9	1411,9	Grupo anti-fase $\text{CH}_3$	67,2	
4	21746,9	1526,8	Carbono amorfo ou DLC	346,2	
5	22466,6	1597,9	Grafite microcristalina	398,3	
6	7444,9	1709,8	Grafite microcristalina	110,7	

A partir das intensidades obtidas para cada pico que se encontram na tabela 4.14 foi calculado a qualidade do filme ( $Q_{\text{NESiC3}}$ ) pela equação 3.3, é de 49.7%.

Também foi calculado a proporção de diamante ( $C_{d\text{NESiC3}}$ ) presente no filme, pela equação 3.1, a proporção de diamante é de 0.38.

Por último, a amostra NESiC3, foi sujeita à técnica de caracterização de difracção de raios-X. Onde foram identificados os principais elementos presentes no filme de diamante.

A figura 4.22 mostra o gráfico dos elementos presentes na amostra NESiC3.

No filme da amostra NESiC3 os elementos presentes são: grafite, diamante, *Moissanite-6H* e carboneto de silício. Como se pode verificar pelo gráfico as bandas de cada elemento são estreitas, logo pode considerar-se um filme cristalino.

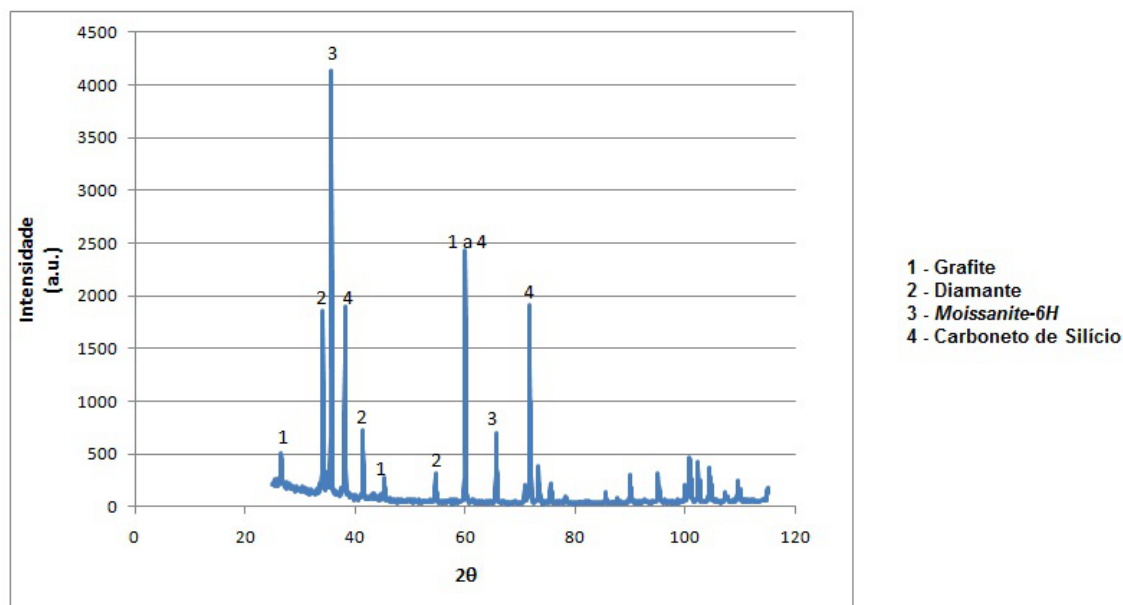


Figura 4.22: Gráfico de difração de raio-X.

## 4.5 Moldação de Termoplásticos por Injeção

Um dos principais objectivos deste trabalho é aplicação dos filmes de diamante obtidos experimentalmente como insertos para a micro-moldação de termoplásticos por injeção, e principais resultados dessa aplicação são apresentados neste sub-capítulo.

Os filmes de diamante obtidos em substrato de silício estruturado e não estruturado foram os utilizados como insertos no processo de injeção.

Foram realizadas 100 injeções para ser possível fazer um estudo comparativo do desgaste dos insertos revestidos de diamante e sem revestimento, e também para comparar o comportamento do material injectado pelos insertos revestidos com nanodiamante (NCD) e microdiamante (MCD).

A figura 4.23 mostra o que se presume ser o desgaste do inserto de silício estruturado que não está revestido, a figura 4.24 apresenta o inserto de silício revestido a diamante. Comparando-os pode-se concluir que o revestimento com diamante preserva melhor as características do silício dando-lhe uma maior resistência.

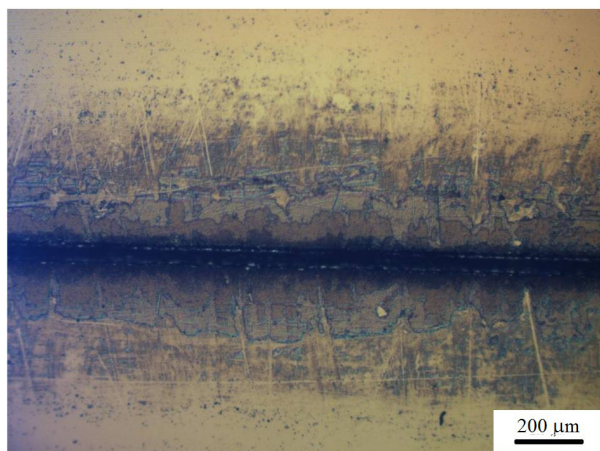


Figura 4.23: Inserto de silício estruturado não revestido.

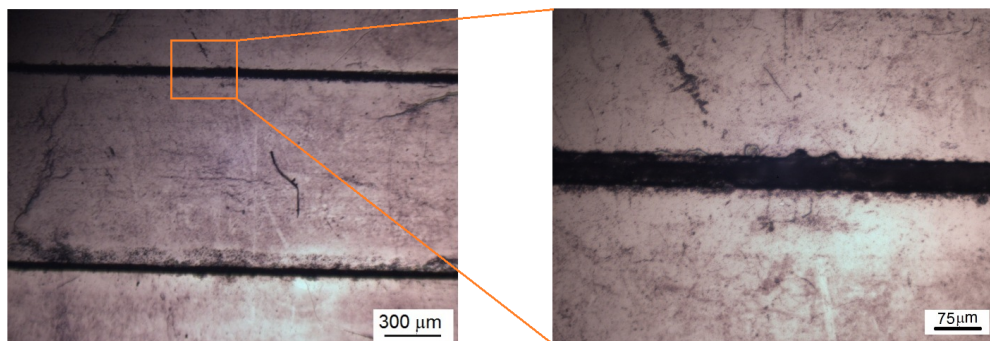


Figura 4.24: Inserto de silício estruturado revestido.

A figura 4.25 (a) e (b) mostra a superfície da peça moldada e a secção transversal da vigésima injeção realizada, a figura 4.25 (c) esquematiza de como se obteve as peças moldadas, de acordo com a ferramenta do molde onde foram colocados os insertos de silício.

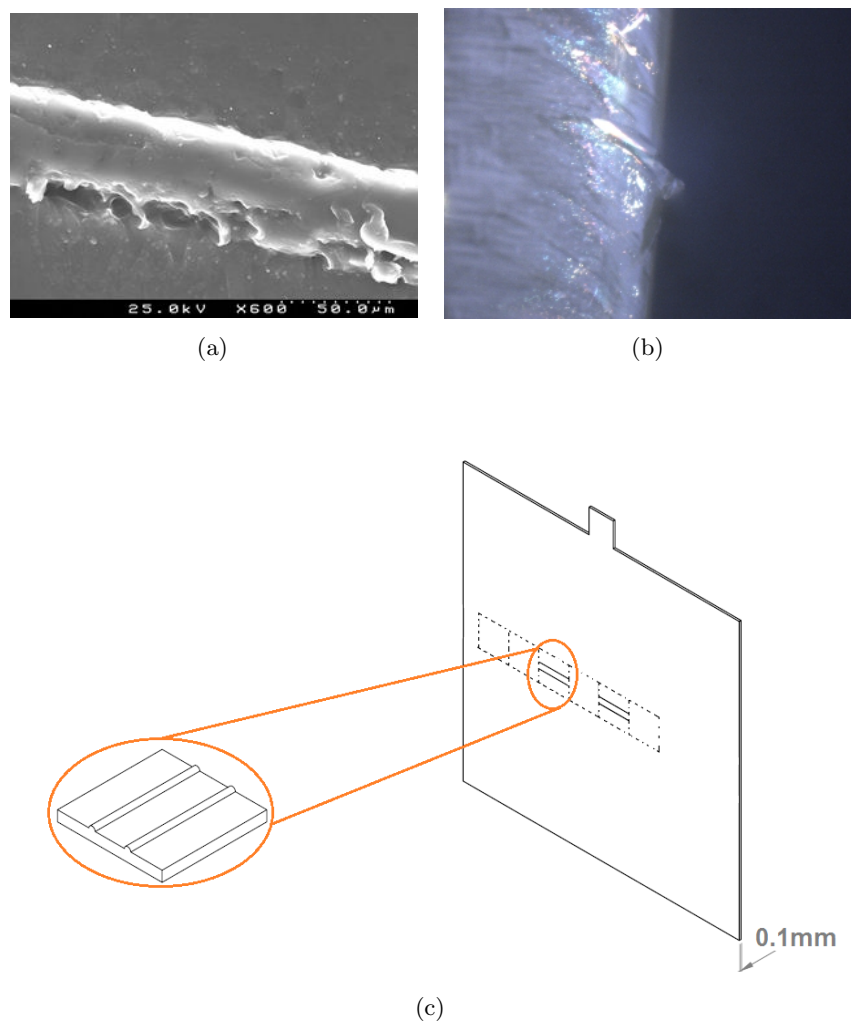


Figura 4.25: (a) Superfície da peça moldada; (b) secção transversal da peça moldada e (c) esquema das peças moldadas obtidas.

Visualizando as amostras injectadas no microscópio podem observar-se diferenças na textura do material injectado devido aos insertos de silício que lhes deram forma, pois os insertos revestidos por nanodiamantes (Figura 4.26(b)) infere uma textura mais lisa e brilhante, em relação ao inserto de silício revestido a microdiamante (Figura 4.26(a)), este com uma textura baça e rugosa.

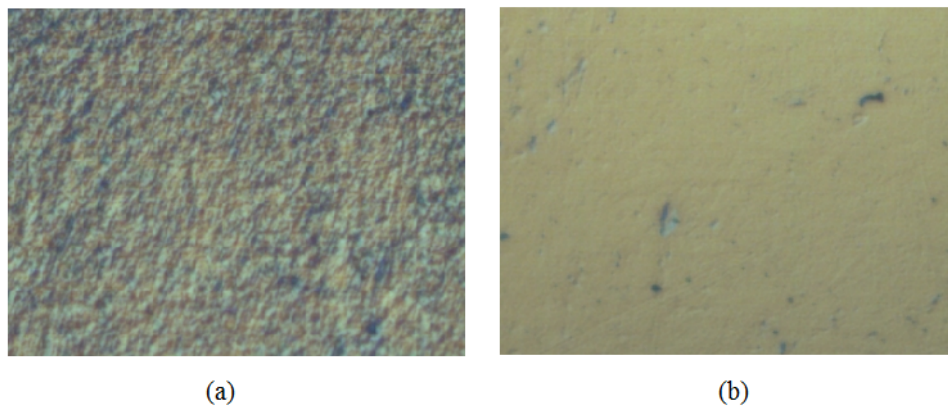


Figura 4.26: (a) Peça moldada pelo inserto de microdiamante; (b) peça moldada pelo inserto de nanodiamante.

As amostras de carboneto de silício não foram testadas, pois a ferramenta para colocar os insertos de SiC não foi entregue em tempo útil.

## Capítulo 5

# Conclusões e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

Os micro componentes obtidos por injeção são um importante contributo para a indústria dos moldes. As ferramentas de moldação de plásticos por microinjeção, complexas e que apresentam soluções de engenharia inovadoras, poderão aumentar o espírito competitivo entre a indústria da área.

No entanto, existem alguns problemas no que diz respeito às ferramentas de moldação de termoplásticos por injeção que têm de ser superados. É necessário vencer problemas tecnológicos tais como: taxas de desgaste elevadas com geometrias complexas, bem como problemas inerentes a processebilidade dos materiais, tipicamente escolhidos para este tipo de peças, os quais acabam por diminuir a durabilidade da ferramenta, pela sua abrasividade e pelas elevadas taxas de corte impostas pelo próprio escoamento em microcavidades.

Foram obtidos filmes de diamante microcristalinos e nanocristalinos por HFCVD para os dois tipos de substratos. As condições de crescimento do diamante foram sendo alteradas, de modo a otimizar o processo para conseguir obter um filme o mais homogêneo possível.

O diamante microcristalino tem um crescimento mais rápido, com menos tempo de deposição em substrato de SiC do que no Si, formando filmes homogêneos com tamanho de grão de aproximadamente  $1\ \mu m$ . No crescimento de diamante nanocristalino para ambas as amostras estruturadas, observou-se que este cresce com facilidade nas estruturas, apresentado tamanhos de grão de aproximadamente  $300\ nm$ .

A superfície dos filmes de diamante nanocristalino detém uma rugosidade menor de  $0.04$  e  $0.12\ \mu m$  quando comparado com as superfícies dos filmes de diamante microcristalinos que apresentam uma rugosidade de  $0.19\ \mu m$ , ditado por apresentar um tamanho de grão maior.

Fazendo variar as condições de deposição, como o tempo e as concentrações dos gases envolvi-

dos no processo de deposição, é possível controlar os parâmetros como o tamanho de grão e a espessura do filme ( $\approx 100 \text{ nm/h}$ ).

Finalmente, foi utilizado e estudado o diamante microcristalino e nanocristalino das superfícies revestidas como insertos para micro-moldação de termoplásticos por injeção, reproduzindo componentes de polietileno de alta densidade (HDPE).

Foram realizadas 100 injeções, que foram analisadas e caracterizadas, de modo a avaliar a degradação dos insertos revestidos e também das peças moldadas.

Estas apresentaram boa qualidade e reproduziram bem a superfície moldante, as peças moldadas apresentam características particulares relativas aos insertos utilizados. As que se moldaram a partir dos insertos revestidos a microdiamante apresentam uma textura baça e rugosa, enquanto que as moldadas a partir dos insertos revestidos a nanodiamante apresentam textura brilhante e lisa.

Relativamente ao desgaste dos insertos utilizados, conclui-se que os insertos revestidos a diamante preservam mais as características do material, neste caso Si, enquanto que as não foram revestidas apresentam maior desgaste.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros seria interessante estudar o desempenho de moldação do SiC revestido, e aumentar o número de ciclos de injeção a que cada bloco moldante é sujeito, bem como a utilização de outros polímeros para a injeção.



# Referências

- [1] P. Manser. An overview of micro moulding, in micromanufacturing. <http://micromoulds.web.ua.pt/extdocs/Manser.pdf>, 2008.
- [2] G. Martins. *Apostilas Técnicas - Tecnologia Básica de Construção e Projecto de Moldes para Injeção de Plásticos*. Brasil: Instituto Avançado do Plástico, 2007.
- [3] A . Railkar, W. P . Kenq, Henry Windischmann, A . P . Malshe, H. A . Neseem, and J. L. Davidson e W. D. Brown's. A Critical Review of Chemical Vapor-Deposited (CVD) Diamond for Electronic applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 25(3):163–277, 2000.
- [4] N. Govindaraju e R.N. Singh. Theoretical consideration of the parameter space for thermal conductivity measurements of thin diamond films. *Computational Materials Science*, 43:423–439, 2008.
- [5] Vitor Alberto Martins Alves. Optimização do processo de revestimento à base de carbono de um reactor HFCVD. Master's thesis, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2008.
- [6] Infopédia Enciclopédias e Dicionários Porto Editora. Diamante. [http://www.infopedia.pt/\\$diamante](http://www.infopedia.pt/$diamante). Acesso online: 8 de Fevereiro 2010.
- [7] Miguel Angelo Costa Neto. *Estudo do cobalto em diamantes sintéticos*. PhD thesis, Departamento de Física Universidade de Aveiro, 2007.
- [8] <http://invsee.asu.edu/nmodules/Carbonmod/point.html>. Acesso online: 6 de Dezembro de 2010.
- [9] Q. Chen e B. Sundman. Calculation of debye temperature for crystalline structures - a case study on Ti, Zr and Hf. *Pergamon*, 49:948, 2000.
- [10] Universidade de Bristol. <http://www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/diamond/cphased.gif>. Acesso online: 17 de Fevereiro 2010.
- [11] Irina Rosenblum, Joan Adler, and Simon Brandon. Calculation of thermal properties of diamond from simulated phonon spectra. *Computational Materials Science*, 12:9, 1998.

- [12] J.V. Manca, M. Nesladek, M. Neelen, C. Quaeys, L. De Schepper, and W. De Ceuninck. High electrical resistivity of CVD-diamond. *Microelectronics Reliability*, 39:270, 1999.
- [13] Ermelinda Conceição Portela Salgueiro. Ferramentas odontológicas de  $Si_3N_4$  revestidas com diamante CVD. Master's thesis, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, 2007.
- [14] L. L. G. Silva, E. J. Corat, R. C. M. Barros, V. J. Trava-Airoldi, and N. Ferreira e K. Iha. Crescimento de diamante dopado com boro para electrodos de uso em eletroquímica. *Materials Research*, 2(2):99–103, 1999.
- [15] Universidade de Bristol. Principle properties of diamond. <http://www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/diamond/diamprop.htm>. Acesso online: 10 Fevereiro 2010.
- [16] W.G. Eversole. Synthesis of diamond, Abril 1962.
- [17] S. T. Lee and Z. Lin e X. Jiang. CVD diamond films: nucleation and growth. *Materials Science and Engineering*, 25:123–154, 1999.
- [18] Hugh O. Pierson. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, volume 2, chapter Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, page 482. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 1999.
- [19] Gustavo Pastor-Moreno. *Electrochemical Applications of CVD diamond*, chapter Diamond Growth and Characterisation, page 552. University of Bristol, 2002.
- [20] Pehr E. Pehrsson, Frances G. Celii, and James E. Butler. *Diamond Films and Coatings*, chapter Chemical Mechanisms of Diamond CVD, pages 68–146. R. F. Davis, 1993.
- [21] Huimin Liu and David S. Dandy. Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments. *Diamond an Related Materials*, 4:1173–1188, 1995.
- [22] G.H. Songa, J.H. Yoon, H.S. Kim, C.Sun, and R.F. Huang e L.S. Wen. Influence of hot filaments arranging on substrate temperature during HFCVD of diamond films. *Materials Letters*, 56:832–837, 2002.
- [23] R. L. Iampietro F. M. Kimock e M. Kelly D. Garg, W.Tsai. Hot filament chemical vapor deposition reactor, 1992.
- [24] X. Liu, J.O. Carlsson, P. F. Klauser, N. Memmel, E. Bertel, T. Pichler, M. Knupfer, A. Kromka, and D. Steinmuller-Nethl. Spectroscopic studies of nanocrystalline diamond materials. *Diamond an Related Materials*, 16:1463–1470, 2007.
- [25] M. Vila F.J. Oliveira e R.F. Silva M. Amaral, A.J.S. Fernandes. Growth rate improvements in the hot-filament CVD deposition of nanocrystalline diamond. *Diamond an Related Materials*, 15:1822–1827, 2006.

- [26] M. Belmonte A.J.S. Fernandes F.M. Costa e R.F. Silva M. Amaral, F.J. Oliveira. Hot-filament chemical vapour deposition of nanodiamond on silicon nitride substrates. *Diamond an Related Materials*, 13:643–647, 2004.
- [27] P. W. May and J. A. Smith e Yu. A. Mankelevich. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/ $CH_4/H_2$  gas mistures. *Diamond an Related Materials*, 15:345–352, 2006.
- [28] G.D. Stancu J. Ropcke S.M. Rosiwal e R.F. Singer J. Hirmke, F. Hempel. Gas-phase characterization in diamond hot-filament CVD by infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. *Vacuum*, 80:967–976, 2006.
- [29] Vitor Fernando Santos Neto. Investigação das propriedades de filmes de diamante depositados por TMCVD. Master’s thesis, Departamento de Física e Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2004.
- [30] D.M. Li and R.Hernberg e T. mantyla. Catalytic dissociation of hydrogen on a tantalum carbide filament in the hfcvd of diamond. *Diamond an Related Materials*, 7:1709–1713, 1998.
- [31] Y. Wang e J. Pu e J. C. Sung S. Wang. Interface study of diamond films grown on (100) silicon. *Thin Solid Film*, 498:224–229, 2006.
- [32] W.D. Fan, J.O. Carlsson, and P. K. Jagannadham e B.C. Goral. Multilayer diamond coatings on silicon carbide. *Surface and Coatings Technology*, 81:172–182, 1996.
- [33] F. de Jong e M. Meyyappan. Numerical simulation of silicon carbide chemical vapor deposition. *Diamond an Related Materials*, 5:141–150, 1996.
- [34] J. Giboz and T. Copponnex e P. Mélé. Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review. *Journal of Micromechanics and Microengeneering*, 17:R96–R109, 2007.
- [35] H. Lowe Ch. Schulz e L. Weber W. Ehrfeld, V. Hessel. Materiais of liga technology. *Microsystem Technologies*, 5:105–112, 1999.
- [36] D. M. Li, R. Hernberg, and T. Mantyla e J. Levoska. Diamond deposition by coiled and grid filaments using high methane concentrations. *Diamond an Related Materials*, 5:350–353, 1996.
- [37] V. J. Trava-Airoldi N. F. Leite R. C. M. Barros e K. Iha E. J. Corat, N. G. Ferreira. Diamond seed consolidation onto untreated silicon substrate. *Journal of Materials Science Letters*, 16:197–199, 1997.
- [38] R.E. Clausing L.Heatherly e J.D.Hunn S.Abraham, C.J. McHargue. Effect of surface defects on CVD diamond nucleation on 6H SiC. *Diamond an Related Materials*, 4:261–267, 1995.
- [39] A. Yonezu T. Ogawa e M. Takemoto R. Ikeda, M. Hayashi. Fracture observation of polycrystalline diamond film under indentation test. *Diamond an Related Materials*, 13:2024–2030, 2004.
- [40] M. Perle, C. Bareiss, and S. M. Rosiwal e R.F. Singer. Generation and oxidation of wear debris in dry running tests of diamond coated SiC bearings. *Diamond an Related Materials*, 15:749–753, 2006.

- [41] Avanish Kumar Dubey e Vinod Yadava. Laser beam machining - a review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 48:609–628, 2008.
- [42] Mikell P. Groover. *Principles of Modern Manufacturing*. Jonhy Wiley & Sons, Inc., 4 edition, 2010.
- [43] João Paulo Davim. *Principios de maquinagem*, chapter Processos "Não Tradicionais" de Maquinagem, pages 237–240. Plubindústria, 2 edition, 2008.
- [44] José Santos. Projecto do reactor hfcvd com sistema de controlo integrado. Master's thesis, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2007.
- [45] Francisco José Dias Oliveira. Desempenho de filmes de diamante no desgaste de matrizes de corte em WC-Co. Master's thesis, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, 2008.
- [46] V. Palshin, E. I. Meletis, and S. Ves e S. Logothetidis. Characterization of ion-beam-deposition diamond-like carbon films. *Thin Solid Film*, 270:165–175, 1995.
- [47] Satoshi Matsunama. Theoretical simulation of resonance raman bands of amorphous carbon. *Thin Solid Film*, 306:17–22, 1997.
- [48] C.D.O Pickard, T.J. Davis, and W.N. Wang e J.W. Steeds. Mapping crystalline quality in diamond films by micro-raman spectroscopy. *Diamond an Related Materials*, 7:238–242, 1998.
- [49] M. Bowden J. Savage e D. Rodway S. R. Sails, D. J. Gardiner. Monitoring the quality of diamond films using raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm. *Diamond an Related Materials*, 5:589–591, 1996.
- [50] E. Pereira V. Teixeira e J.C. Tavares Qi Hua Fan, J. Grácio. Determination of biaxial modulus of chemical vapor-deposited diamond films. *Thin Solid Film*, 398-399:265–269, 2001.
- [51] M.T. Laugier e J. Henry S. Chowdhury. XDR stress analysis of CVD diamond coatings on SiC substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 25:39–45, 2007.
- [52] X-ray diffraction (xrd). <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>. Acesso online: 24 de Março de 2010.
- [53] H. Windischmann e G. F. Epps. Properties of diamond membranes for x-ray lithography. *Jounal Application Physical*, 68:5665–5673, 1990.
- [54] T. Provder e B. Kunz. Application of profilometry and fractal analysis to the characterization of coatings surface roughness. *Progress in Organic Coatings*, 27:219–226, 1996.
- [55] K. Miyoshi e R. L.C. Wu. Measurements and diagnostics of diamond films and coatings. *Measurement*, 29:113–126, 2001.
- [56] Mónica Oliveira e Alexandra Fonseca. HDPE - polietileno de alta densidade. Sebenta da disciplina de Projecto de Fabrico de Moldes e Ferramentas.

- 
- [57] D.Kirk Veirs e Gerd M. Rosenblatt Joel W. Ager III. Spatially resolved raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 43:6491–6500, 1991.
- [58] G. Ghollon. Structural and textural analyses of SiC-based and carbon CVD coatings by raman microspectroscopy. *Thin Solid Film*, 516:388–396, 2007.
- [59] T. Lee, S. Seo, and S. Kang e J. Park. Growth of highly-oriented diamond films on 6H-SiC (0001) and Si (111) substrate and the effect of carburization. *Thin Solid Film*, 447-448:231–238, 2004.